

Институт нефтехимии и катализа
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук

Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева

НАУЧНЫЕ ТРУДЫ

Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Том 3, № 2

Уфа
2025

УДК 547+544+544.47
ББК 24.2+24.5+24.544
Н34

*Печатается по решению Учёного Совета
Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
(Протокол № 5 от 26.05.2023 г.)*

Редакционная коллегия:

доктор химических наук, доцент **Д. Ш. Сабиров** (*ответственный редактор*)
кандидат химических наук, доцент **И. С. Шепелевич** (*ответственный за выпуск*)
доктор химических наук, профессор **Б. И. Кутепов**
доктор химических наук, профессор **В. Р. Ахметова**
доктор химических наук, доцент **Л. В. Парфенова**
доктор химических наук, профессор **Г. Л. Шарипов**
доктор химических наук, профессор **Л. М. Халилов**

Научные труды Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Н34 Том 3, № 2 / отв. ред. Д. Ш. Сабиров. – Санкт-Петербург : Издательство «Социально-гуманитарное знание», 2025. – 94 с.

ISBN 978-5-6055616-0-6

Во втором номере третьего тома сборника научных трудов представлены достижения ученых Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук за второе полугодие 2025 года. Рассмотрены металлокомплексный и гетерогенный катализ, новые синтетические методы в органической и биоорганической химии, вопросы химии высоких энергий, физической химии и компьютерного моделирования.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области химии.

УДК 547+544+544.47
ББК 24.2+24.5+24.544

ISBN 978-5-6055616-0-6

© Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, 2025
© Издательство «Социально-гуманитарное знание», 2025

DOI: 10.15643/swipс-2025-11

О влиянии дейтерирования растворителя на выход радиолюминесценции ионов Ln(III) в водных растворах LnCl₃

А. М. Абдрахманов*, Л. Р. Якшембетова, А.В. Тарасов, Г. Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: abdr-73@ya.ru

Исследовано влияние замены H₂O на D₂O в водных растворах LnCl₃ на выход радиолюминесценции (РЛ), под действием X-гау, ионов Ln(III) (Ln = Ce, Eu, Gd, Tb, Dy) в сравнении с влиянием этой замены на выход их фотолюминесценции (ФЛ). Установлено, что дейтерирование растворителя влияет на выход РЛ в основном симбатно влиянию на выход ФЛ: с увеличением доли тяжелой воды в смеси H₂O-D₂O имеет место рост интенсивности РЛ и ФЛ для Eu(III), Tb(III), Dy(III), постоянство интенсивности ФЛ и незначительный рост интенсивности РЛ для Ce(III), уменьшение интенсивности ФЛ и небольшой рост интенсивности РЛ для Gd(III). Однако, при этом прирост интенсивности РЛ заметно выше прироста интенсивности ФЛ в случае Tb(III), прирост интенсивности РЛ незначителен по сравнению с ФЛ в случае Dy(III) и Gd(III). В случае Eu(III) прирост интенсивности РЛ ниже прироста интенсивности ФЛ. Обсуждены причины отклонений зависимостей интенсивности РЛ от содержания D₂O от аналогичных зависимостей для ФЛ. Сделан вывод, что обнаруженные закономерности влияния дейтерирования на выход РЛ по сравнению с действием на выход ФЛ различных ионов Ln(III) связаны, во-первых, с незначительным увеличением в тяжелой воде выхода возбуждения ионизирующим излучением ионов лантанидов. Кроме того, для ионов Tb(III), Gd(III) и Dy(III) наиболее сильно влияют на выход РЛ реакции специфического тушения гидратированным электроном возбужденных ионизирующим излучением ионов лантанидов: $\text{Ln(III)}^* + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{Ln(II)}$, конкурирующих с реакциями излучения света $\text{Ln(III)}^* \rightarrow \text{Ln(III)} + h\nu$. Это специфическое тушение наиболее выражено для Tb(III), менее значительно для Gd(III) и Dy(III), отсутствует для Ce(III) и Eu(III). При дейтерировании растворителя специфическое тушение ослабевает в случае Tb(III), Gd(III) и Dy(III), что ведет к увеличению выхода РЛ для этих ионов. Причина меньшего, по сравнению с

выходом ФЛ, увеличения выхода РЛ при дейтерировании растворителя в случае Eu(III) неясна.

Ключевые слова: ионы Ln(III); D₂O; радиолюминесценция; фотолюминесценция; тушение и активация люминесценции

1. ВВЕДЕНИЕ

Радиолюминесценция (РЛ) трехвалентных ионов лантанидов (Ln³⁺) в растворах используется в сцинтилляционных детекторах ионизирующих излучений для мониторинга состояния окружающей среды [1,2], в медицинской диагностике и терапии [3,4], а также для разработки лазеров на накачке ионизирующими излучениями [5,6]. Для этих применений большое значение имеют выходы РЛ (G^Ф), как количества фотонов, излучаемых на 100 эВ энергии ионизирующего излучения, поглощаемой в растворе. Как показано в работе [1], значения G^Ф ионов Ln³⁺ в водных растворах пропорциональны выходу образования возбужденных состояний этих ионов (G^В) при прямом действии на них ионизирующих частиц (т.е. поглощении их энергии непосредственно ионом лантанида в соответствии с его электронной долей в растворе), а также квантовому выходу (φ) фотолюминесценции (ФЛ) ионов Ln³⁺. Кроме того, выходы РЛ могут снижаться вследствие специфического тушения РЛ (или возбужденных состояний *Ln³⁺) некоторыми продуктами радиолиза растворителя (гидратированным электроном e_{aq}⁻, атомом H), отсутствующего при ФЛ, согласно реакциям (1,2) [7,8]:



Таким образом, выход РЛ может быть представлен в виде произведения трех составляющих этого выхода:

$$G^{\Phi} = G^{\text{В}} \cdot G^{\Gamma} \cdot \varphi, \quad (3)$$

где G^Γ – доля ионов *Ln³⁺, «выживших» в результате действия реакций специфического тушения (1,2).

Изменение каждого из сомножителей G^В, G^Γ, φ может увеличить, или уменьшить G^Ф. Например, известно, что дейтерирование растворителя, т. е. замена H₂O на D₂O,

может сильно влиять на ϕ многих ионов Ln^{3+} [9]. Соответственно, дейтерирование должно влиять и на G^ϕ этих ионов. Наличие специфического тушения РЛ установлено для ионов Tb^{3+} [1,8], Gd^{3+} и Dy^{3+} [7]. Очевидно, увеличение G^τ при наличии в растворе акцепторов e_{aq}^- , ингибирующих реакцию (1), должно вести и к увеличению G^ϕ этих ионов. Величина G^ϕ сильно варьируется в зависимости от вида иона Ln^{3+} [1,6]. Это должно быть справедливым и для величин G^ϕ этих ионов. Возможно, дейтерирование растворителя влияет не только на ϕ , но и на G^ϕ и G^τ для ионов Ln^{3+} , что скажется и на выходах G^ϕ .

Целью настоящей работы явилось выяснение закономерностей влияния дейтерирования растворителя на выход радиoluminesценции (интенсивность свечения при одинаковых условиях возбуждения РЛ) ряда ионов лантанидов в сравнении с влиянием на выход их ФЛ и установлением основных факторов, определяющих расхождения между зависимостями выходов РЛ и ФЛ от содержания D_2O в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$. Установление данных закономерностей важно для осознанного применения приемов дейтерирования растворителя и добавок акцепторов радикалов с целью увеличения выхода свечения в устройствах и методах анализа, использующих радиoluminesценцию ионов Ln^{3+} .

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали без дальнейшей очистки бидистиллированную воду и D_2O (99.8 %, Solvex-D), а также соли $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$, 99.9 %, Lanhit LTD), $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, этанол марки «хч». Концентрации солей $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворах имели значения в случае ионов $\text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ – 0.1 моль/л, для Gd^{3+} – 0.03 моль/л, для $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ – 0.05 моль/л. Радиoluminesценцию растворов возбуждали в заполненной исследуемым раствором тонкостенной полиэтиленовой кювете объемом 2 мл с помощью коллимированного пучка излучения от микрофокусной рентгеновской трубки БСМ-1 с медным зеркалом анода под напряжением 45 кВ. Для регистрации спектров РЛ свет поступал на входную щель сканирующего монохроматора МДР-23, детектором свечения служил счетчик фотонов РСЦ-100. Спектры РЛ приведены без коррекции на спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры. Спектры фотoluminesценции регистрировались на спектрофлуориметре Fluorolog-3. Длины волн возбуждения ФЛ для $\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ – 296, 394, 272, 369, 350 нм, соответственно. На этом же приборе измерены величины среднего времени жизни возбужденных состояний ионов лантанидов ($\tau_{\text{ФЛ}}$)

при импульсном возбуждении ФЛ. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Shimadzu 1800.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При обсуждении результатов экспериментов по влиянию дейтерирования растворителя на выход РЛ и ФЛ ионов лантанидов в водных растворах под этими выходами чаще всего подразумевались значения интенсивности РЛ ($I_{РЛ}$) и ФЛ ($I_{ФЛ}$) в условных единицах при одинаковых условиях возбуждения РЛ и ФЛ растворов с различным содержанием D_2O . Одинаковые условия означают одинаковые температуры растворов, одинаковые геометрические условия возбуждения и регистрации РЛ и ФЛ, одинаковые мощности поглощенных возбуждающих излучений. В случае ФЛ одинаковая мощность возбуждения обеспечивалась равенством коэффициентов экстинкции на длине волны возбуждения ФЛ ($\lambda_{воз}$) для растворов в H_2O и D_2O . Проведенный по спектрам поглощения растворов контроль показал, что данное равенство для использованных в работе $\lambda_{воз}$ имело место практически у всех исследованных ионов Ln^{3+} за исключением Gd^{3+} . Для этого иона вводились поправки в значения $I_{ФЛ}$ в соответствии с найденной величиной расхождения для коэффициентов экстинкции. Для оценки выходов ФЛ, кроме $I_{ФЛ}$ использовались также значения среднего времени жизни возбужденных состояний ионов лантанидов ($\tau_{ФЛ}$). Полагали, что, как и $I_{ФЛ}$, величины $\tau_{ФЛ}$ пропорциональны φ ионов лантанидов. Сами по себе значения $I_{РЛ}$ и $I_{ФЛ}$ рассчитывались как интегральные интенсивности – площади под спектрами РЛ и ФЛ.

Установлено, что спектры РЛ и ФЛ ионов Ln^{3+} в H_2O и D_2O идентичны по форме для каждого иона и соответствуют неоднократно описанным в литературе образцам. К примеру, спектр РЛ раствора $TbCl_3$ в D_2O (Рисунок1а) содержит узкие полосы (квазилинии), соответствующие переходам из первого электронновозбужденного состояния 5D_4 иона Tb^{3+} на колебательные термы основного состояния 7F_j ($j = 0 - 6$) [9]. На этом рисунке видны квазилинии с $j = 6 - 3$, расположенные в области 475 – 630 нм. Подобные квазилинии с разным их числом и при других положениях длин волн максимумов, но также, как и в случае Tb^{3+} , соответствующие 4f-4f переходам внутри электронной оболочки, присутствуют в спектрах РЛ и ФЛ Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} . При этом квазилинии Gd^{3+} при 306 и 311 нм расположены в ближней УФ области, а квазилинии Eu^{3+} и Dy^{3+} – в видимой и ближней ИК области спектра, как и у Tb^{3+} .

На рисунке 16 приведен спектр РЛ раствора CeCl_3 в D_2O . Этот спектр содержит широкую полосу в области 310–420 нм с максимумом около 345 нм и плечом при $\lambda = 365$ нм, которые обусловлены переходами с нижнего возбужденного уровня 2D на два подуровня $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$, расщепленного спин-орбитальным взаимодействием терма 2F [10-12]. Данные переходы 5d-4f являются межоболочечными. Такие переходы разрешены и характеризуются коротким временем жизни возбужденных состояний. Так, $\tau_{\text{ФЛ}}$ – около 44 нс в случае Ce^{3+} . Напротив, 4f-4f переходы в случае ионов Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} являются запрещенными, и для них характерны $\tau_{\text{ФЛ}}$ в микросекундном диапазоне (см. Таблицу 1).

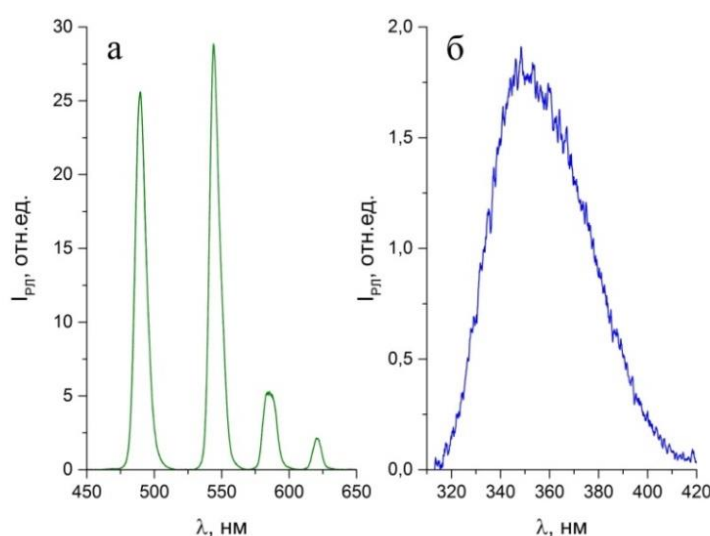


Рисунок 1 – Спектры радиолуминесценции растворов 0,05 моль/л в D_2O : TbCl_3 – а, CeCl_3 – б

В отличие от спектров РЛ и ФЛ ионов Ln^{3+} , остающихся неизменными при замене H_2O на D_2O в водных растворах, интенсивность, следовательно, и выходы РЛ и ФЛ, при такой замене могут меняться, иногда весьма значительно. Так, на рисунке 2 приведены зависимости интенсивности РЛ и ФЛ иона Tb^{3+} от процентного содержания тяжелой воды в растворе хлорида тербия. Из рисунка видно, что $I_{\text{ФЛ}}$ непрерывно растет при увеличении концентрации D_2O , максимальная величина относительного роста интенсивности, т.е. и квантового выхода ϕ , при полном дейтерозамещении, составляет более 8 раз. Подобное поведение $I_{\text{ФЛ}}$ для ряда ионов Ln^{3+} ранее неоднократно наблюдалось и описано в литературе. Например, аналогичная, как для Tb^{3+} , но только с большим ростом максимального роста интенсивности, кривая для $I_{\text{ФЛ}}$ растворов EuCl_3 получена в работе [13]. Такой вид кривой $I_{\text{ФЛ}}$ связывают с наличием

тушения возбужденных ионов лантанидов $^*Ln^{3+}$ молекулами H_2O , находящимися в первой координационной сфере комплексного акваиона лантанида. Тушение обусловлено переносом энергии с электронновозбужденного уровня иона лантанида на колебательные термы связей O-H, что ведет к безызлучательной дезактивации возбужденного состояния [14]. По мере замещения молекул H_2O на D_2O тушение ослабевает, поскольку вероятность резонансного размена энергии «большого» кванта электронного возбуждения иона на колебательные кванты окружающих ион молекул тем меньше, чем меньше энергия этих квантов колебаний ($\sim 3400\text{ см}^{-1}$ для H_2O , $\sim 2250\text{ см}^{-1}$ для D_2O). Уменьшение степени тушения ведет к росту ϕ и интенсивности ФЛ.

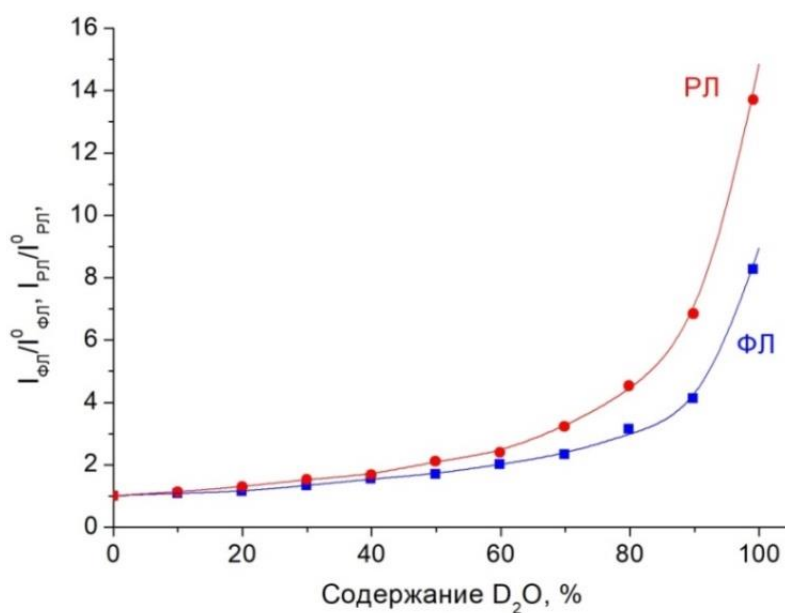


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности радио- и фотолюминесценции растворов $TbCl_3$ от содержания D_2O в смеси $H_2O - D_2O$. $[TbCl_3] = 0.05$ моль/л. Для ФЛ $\lambda_{воз} = 369$ нм

На рисунке 2 видно, что кривая для $I_{РЛ}$ аналогична кривой $I_{ФЛ}$. Однако по мере увеличения концентрации D_2O имеет место систематическое увеличение относительной интенсивности РЛ по сравнению с этой величиной при ФЛ. В результате, при полном дейтерозамещении, $I_{РЛ}$ превышает начальную, т. е. при $[D_2O] = 0$, величину $I_{РЛ}^0$ более чем в 14 раз. Очевидно, частично, а именно около 8 раз, данное превышение относительной интенсивности РЛ определяется увеличением величины ϕ , установленным по кривой $I_{ФЛ}$. Остальную же часть, в соответствии с формулой (3), следует отнести к изменениям величин G^B или G^T , или обеих этих величин.

Для более детального выяснения причин расхождений в величинах относительных изменений выходов РЛ и ФЛ, следует рассмотреть влияние D₂O на РЛ и ФЛ других, кроме Tb³⁺, ионов лантанидов. В таблицах 1 и 2 приведены соответствующие данные.

Таблица 1 – Интенсивности фотолюминесценции и люминесцентные времена жизни ионов лантанидов в H₂O и D₂O

Ион Ln ³⁺	I _{ФЛ} H ₂ O (I ⁰ _{ФЛ})	I _{ФЛ} D ₂ O	I _{ФЛ} D ₂ O / I ⁰ _{ФЛ}	τ _{ФЛ} H ₂ O	τ _{ФЛ} D ₂ O	τ _{ФЛ} D ₂ O / τ _{ФЛ} H ₂ O
Ce ³⁺	2.88·10 ⁹	2.89·10 ⁹	1,00	43.7 ns	43.9 ns	1,00
Eu ³⁺	1.19·10 ⁸	27.60·10 ⁸	23.19	110 μs	2900 μs	26.36
Gd ³⁺	6.18·10 ⁷	4.93·10 ⁷	0.80	4180 μs	3550 μs	0.85
Tb ³⁺	2.43·10 ⁶	20.04·10 ⁶	8.25	420 μs	4610 μs	10.98
Dy ³⁺	2.08·10 ⁶	26.80·10 ⁶	12.88	8.5 μs	50 μs	5.88

Таблица 2 – Интенсивности радиолюминесценции ионов лантанидов в H₂O и D₂O

Ион Ln ³⁺	I _{РЛ} H ₂ O (I ⁰ _{РЛ})	I _{РЛ} D ₂ O	I _{РЛ} D ₂ O / I ⁰ _{РЛ}
Ce ³⁺	64.1	70.5	1,10
Eu ³⁺	20.5	264	12,88
Gd ³⁺	90.5	93.7	1,04
Tb ³⁺	44.6	626	14,04
Dy ³⁺	3.1	45.3	14,61

Из таблицы 1 видно, что дейтерирование растворителя не влияет на I_{ФЛ} и τ_{ФЛ} иона Ce³⁺. Известно, что в водном растворе CeCl₃ для иона Ce³⁺ φ = 1 [15]. Очевидно, молекулы воды и D₂O не тушат и не активируют фотолюминесценцию этого иона. В случае радиолюминесценции зарегистрировано превышение I_{РЛ} в D₂O над I_{РЛ} в H₂O на 10 % (Таблица 2). Рассматривая причины этого увеличения выхода РЛ, необходимо учесть, что φ в D₂O не изменилось. Кроме того, ион Ce³⁺ не подвержен специфическому

тушению РЛ в воде гидратированным электроном или ОН радикалом [1]. Это также подтверждается практическим отсутствием влияния акцепторов радикалов на $I_{РЛ} \text{Ce}^{3+}$ в обычной и тяжелой воде (Таблица 3). Наблюдаемое незначительное уменьшение $I_{РЛ}$ (при специфическом тушении акцепторы должны, наоборот, увеличивать $I_{РЛ}$), очевидно, объясняется некоторым уменьшением выхода ФЛ и падением электронной доли иона лантанида в растворе при добавлении акцептора в высокой концентрации, что ведет к уменьшению доли энергии ионизирующего излучения, поглощаемой Ce^{3+} , который возбуждается в результате прямого действия излучения. Таким образом, $G^{\Gamma}(\text{Ce}^{3+}) = 1$ в H_2O и D_2O , как и $\varphi(\text{Ce}^{3+})$, и увеличение выхода РЛ в D_2O , найденное в таблице 2, следует отнести к большему, чем в H_2O , выходу возбуждения $G^{\text{B}}(\text{Ce}^{3+})$ в тяжелой воде.

Таблица 3 – Влияние этанола (акцептора ОН) и Cd^{2+} (акцептора e_{aq}^-) на ФЛ и РЛ иона Ce^{3+}

Ион Ln^{3+}	$I_{\text{ФЛ}}$	$\tau_{\text{ФЛ}}$, нс	$I_{\text{РЛ}}$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0.6$ моль/л			$[\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}] = 0.1$ моль/л	
				$I_{\text{ФЛ}}$	$\tau_{\text{ФЛ}}$, нс	$I_{\text{РЛ}}$	$I_{\text{ФЛ}}$	$I_{\text{РЛ}}$
Ce^{3+} в H_2O	$2.88 \cdot 10^9$	43.7	64.1	$2.88 \cdot 10^9$	43.6	61.1	$2.82 \cdot 10^9$	58.2
Ce^{3+} в D_2O	$2.89 \cdot 10^9$	43.9	70.5	$2.90 \cdot 10^9$	43.7	68.3	$2.65 \cdot 10^9$	63.4

Следует отметить, что вследствие однотипности механизма возбуждения ионов Ln^{3+} прямым действием ионизирующего излучения, можно ожидать примерно такого же, как у Ce^{3+} , незначительного (в 1.1 раз) увеличения величины G^{B} и $I_{\text{РЛ}}$ в тяжелой воде и для других ионов лантанидов. Однако, как видно из таблиц 1 и 2, при полном дейтерировании растворителя для ионов Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} имеют место гораздо большие, чем для Ce^{3+} , величины отношений $(I_{\text{РЛ}}/I^0_{\text{РЛ}})/(I_{\text{ФЛ}}/I^0_{\text{ФЛ}})$. Очевидно, для данных ионов имеется, наряду с увеличением G^{B} , более весомая причина роста $I_{\text{РЛ}}$. По нашему мнению, такой причиной может быть уменьшение при дейтерировании растворителя эффективности специфического тушения РЛ ионов лантанидов по реакции (1), что ведет к увеличению величины G^{Γ} и росту $I_{\text{РЛ}}$. Действительно, как можно видеть по данным таблицы 4, наблюдается подобное увеличение интенсивности РЛ данных ионов в присутствии акцепторов радикалов, подавляющих специфическое тушение.

Таблица 4 – Влияние Cd^{2+} (акцептора e_{aq}^-) на ФЛ и РЛ ионов лантанидов в H_2O и D_2O

Ион Ln^{3+}	$I_{ФЛ} H_2O + Cd^{2+} / I_{ФЛ} H_2O$	$I_{ФЛ} D_2O + Cd^{2+} / I_{ФЛ} D_2O^1$	$\tau_{ФЛ} H_2O + Cd^{2+} / \tau_{ФЛ} H_2O$	$\tau_{ФЛ} D_2O + Cd^{2+} / \tau_{ФЛ} D_2O^1$	$I_{РЛ} H_2O + Cd^{2+} / I_{РЛ} H_2O$	$I_{РЛ} D_2O + Cd^{2+} / I_{РЛ} D_2O^1$
Eu^{3+}	1	1	1	1	1	1
Tb^{3+}	1	1	1	1	1.9	1.32
Dy^{3+}	1	1	1	1	1.3	1.15

¹Кадмий добавляли в растворы в виде соли $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ в концентрации 0.1 моль/л. Для учета влияния на люминесцентные свойства ионов Ln^{3+} в D_2O кристаллизационной воды в соли кадмия, в растворы сравнения добавляли эквивалентное количество воды

В случае иона Eu^{3+} отношение $(I_{РЛ} / I_{РЛ}^0) / (I_{ФЛ} / I_{ФЛ}^0)$ (таблицы 1 и 2) в отличие от других ионов меньше единицы, т.е. имеет место меньший, чем при ФЛ, прирост интенсивности РЛ. Для этого иона, как и для Ce^{3+} , нет специфического тушения (отсутствует влияние акцептора e_{aq}^- на $I_{РЛ}$, см. Таблиц 3). Таким образом, относительно меньший, чем при ФЛ, прирост интенсивности РЛ для этого иона при дейтерировании растворителя нельзя объяснить изменениями ни G^s , ни G^t , ни ϕ . Причина подобного поведения $I_{РЛ}$ для Eu^{3+} неясна.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найденные в работе закономерности влияния дейтерирования растворителя на выход РЛ, по сравнению с действием на выход ФЛ, некоторых ионов Ln^{3+} ($Ln = Ce, Eu, Gd, Tb, Dy$) связаны, во-первых, с незначительным увеличением в тяжелой воде выхода возбуждения ионизирующим излучением ионов лантанидов. Кроме того, для ионов Tb^{3+} , Gd^{3+} и Dy^{3+} наиболее сильно влияют на выход РЛ реакции специфического тушения гидратированным электроном возбужденных ионизирующим излучением ионов лантанидов: $*Ln^{3+} + e_{aq}^- \rightarrow Ln^{2+}$, конкурирующих с реакциями излучения света $*Ln^{3+} \rightarrow Ln^{3+} + h\nu$. Это специфическое тушение наиболее выражено для Tb^{3+} , менее значительно для Gd^{3+} и Dy^{3+} , отсутствует для Ce^{3+} и Eu^{3+} . При дейтерировании растворителя специфическое тушение ослабевает в случае Tb^{3+} , Gd^{3+} и Dy^{3+} , что ведет к увеличению выхода РЛ для этих ионов. Причина меньшего, по сравнению с выходом ФЛ, увеличения выхода РЛ при дейтерировании растворителя в случае Eu^{3+} неясна.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2025-0025).

Спектрофотометрические исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Агидель» Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Литература

1. Казаков В. П., Шарипов Г. Л. Радиолюминесценция водных растворов. Москва: Наука, 1986. – 136 с.
2. Sharipov G. L., Kazakov V. P., Tolstikov G. A. Aqueous solution of terbium as a scintillator for registration of actinoid alpha-radiation // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1986. Vol. 107, № 4. Pp. 197–206.
3. Ferro-Flores G., Ancira-Cortez A., Ocampo-García B., Meléndez-Alafort L. Molecularly Targeted Lanthanide Nanoparticles for Cancer Theranostic Applications // Nanomaterials (Basel). 2024. Vol. 14, № 3. Pp. 296.
4. Sudheendra L., Das G. K., Li C., Stark D., Cena J., Cherry S., Kennedy I. M. NaGdF:Eu⁺³ Nanoparticles for Enhanced X-Ray Excited Optical Imaging. // Chem. Mater. 2014. Vol. 26. Pp. 1881–1888.
5. Seregina E. A., Dyachenko P. P., Tikhonov G. V. Application of an Accelerator for Subthreshold Diagnostics of Active Liquid Media for Direct Nuclear Pumped Lasers // Proc. of 14 Int. Conf. on Ion Beam Analysis/VI Europ. Conf. on Accelerators in Applied Research and Technology (IBA-14 / ECAART-6). Dresden, Germany, July 26-30, 1999. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (NIM) B. 2000. Vol. 161–163. Pp. 1022–1026.
6. Серёгина Е. А., Серёгин А. А., Тихонов Г. В. Радиолюминесцентные свойства трехвалентных лантанидов в уранилсодержащих растворах оксихлорида фосфора // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48, № 6. С. 440–446.
7. Шарипов Г.Л., Гареев Б.М., Абдрахманов А.М., Якшембетова Л.Р. Активация однопузырьковой сонолюминесценции и радиолюминесценции ионов Gd³⁺ и Dy³⁺ акцепторами электрона в водных растворах как следствие генерации гидратированного электрона при сонолизе и радиолизе воды // Известия Уфимского научного центра РАН. 2021. № 4. С. 22–29.
8. Sharipov G. L., Abdrakhmanov A. M., Gareev B. M., Yakshembetova L. R. On the Specific Quenching of Radioluminescence of Tb³⁺ Ions in Aqueous Solutions by Hydrogen Atom // High Energy Chemistry. 2024. Vol. 58, № 2. Pp. 260–264.
9. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. Киев: Наукова думка, 1989. – 256 с.
10. Зайдель А.Н., Ларионов Л.И. О поглощении и флуоресценции растворов солей церия и празеодима // Известия АН СССР, Сер. физ. 1940. Т. 4. С. 25–27.

11. Зайдель А.Н., Ларионов Л.И., Филиппов А.Н. О флуоресценции растворов солей церия // Доклады АН СССР. 1940. Т. 20. С. 351–353.
12. Светашев А.Г. Цвирко М.П. Люминесценция иона Ce^{3+} в водных растворах // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 56. С. 842–846.
13. Gallagher P.K. Fluorescence of trivalent europium in D_2O - H_2O mixtures. // J. Chem. Phys. Vol. 43. № 5. Pp. 1742–1744.
14. Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б. Применение люминесцентно-кинетических методов для изучения комплексообразования ионов лантаноидов в растворах // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 962–980.
15. Tsvirko M.P., Svetashev F.G. A calibration kit of fluorescent standards for the UV spectral range of 230-410 nm. // Optical Materials. 2009. Vol. 31. Pp. 1842–1844.

On Solvent Deuteration Effect on Ln(III) Ions Radioluminescence Yield in Aqueous LnCl_3 Solutions

A. M. Abdrakhmanov*, L. R. Yakshembetova, A. V. Tarasov, G.
L. Sharipov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: abdr-73@ya.ru

The replacing H_2O with D_2O effect in aqueous LnCl_3 solutions on the Ln(III) ions (Ln = Ce, Eu, Gd, Tb, Dy) radioluminescence (RL) yield under X-ray irradiation was studied in comparison with the effect of this substitution on their photoluminescence (PL) yield. It was found that solvent deuteration affects the RL yield mainly symbatically with its effect on the PL yield: with an increase in the proportion of heavy water in the H_2O - D_2O mixture, there is an increase in the RL and PL intensities for Eu(III), Tb(III), Dy(III), the PL intensity constancy and an insignificant increase in the RL intensity for Ce(III), a decrease in the PL intensity and a slight increase in the RL intensity for Gd(III). However, the increase in the RL intensity is noticeably higher than the increase in the PL intensity in the Tb(III) case, and the increase in the RL intensity is insignificant compared to PL in the Dy(III) and Gd(III) case. In the Eu(III)

case, the increase in the XRL intensity is lower than the increase in the PL intensity. The reasons for the XRL intensity dependences deviations on the D₂O content from similar dependences for PL are discussed. It is concluded that the effect observed patterns of deuteration on the XRL yield compared to the various Ln(III) ions effect on the PL yield are associated, firstly, with an insignificant increase in the lanthanide ions excitation yield by ionizing radiation in heavy water. In addition, for Tb(III), Gd(III), and Dy(III) ions, the specific quenching reactions of lanthanide ions excited by ionizing radiation by a hydrated electron: $\text{Ln(III)}^* + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{Ln(II)}$, competing with the light emission reactions $\text{Ln(III)}^* \rightarrow \text{Ln(III)} + h\nu$, have the strongest effect on the XRL yield. This specific quenching is most pronounced for Tb(III), less significant for Gd(III) and Dy(III), and absent for Ce(III) and Eu(III). Upon solvent deuteration, specific quenching weakens for Tb(III), Gd(III), and Dy(III), leading to an increase in the RL yield for these ions. The reason for the smaller increase in the RL yield upon solvent deuteration for Eu(III) is unclear.

Keywords: Ln(III) ions; D₂O; radioluminescence; photoluminescence; luminescence quenching and activation

DOI: 10.15643/swipc-2025-12

Оценка реакции тиометилирования СН-кислот с использованием индикаторов «зеленой химии»

Н. С. Ахмадиев*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: n.ahmadiev@gmail.com

На примере реакции каталитического тиометилирования СН-кислот проведена оценка показателей «зеленой химии». Это первый пример, представляющий анализ дескрипторов экологической устойчивости реакции S-метилирования посредством количественной оценки данных показателей.

Ключевые слова: «зеленая химия»; E-фактор; атомная эффективность; дисульфиды

Оценка концептуальных положений «зелёной химии» предполагает использование показателей (индикаторов), количественно характеризующих воздействие химического процесса на окружающую среду. За последние два десятилетия E-фактор (количество отходов на единицу массы продукта) и атомная экономичность (доля атомов реагентов, включённых в конечный продукт) стали общепринятыми показателями в академической среде и в промышленности [1]. Также можно отметить такие индикаторы, как массовая интенсивность процесса, атомная и углеродная эффективность, которые количественно определяют образование отходов, использование ресурсов, энергопотребление и безопасность [2]. В связи со сложностью учёта всех параметров процесса для комплексной оценки чаще всего используется их комбинация. Между тем, предлагаются новые инструменты полуколичественной оценки и повышения экологической устойчивости химических процессов. Например, показатель *EcoScale*, который рассчитывается путем уменьшения штрафными баллами максимального значения в 100 единиц (идеальная реакция), учитывающий экономические и экологические параметры при выборе

органических исходных реактантов реакции [3]. В целом совокупный анализ полученных показателей используется как инструмент прогнозирования и корреляции химических процессов в более крупных масштабах при замене традиционных химических технологий на альтернативные [4].

Анализ мировой литературы показал, что обсуждение недостатков и разработка методов расчета параметров «зеленой химии» в значительной степени отражены в англоязычной литературе. За последние пять лет опубликовано несколько критических обзорных статей, демонстрирующих вектор мирового научного сообщества в вопросах количественной оценке воздействия технологического производства на окружающую среду [5 - 8]. Этот резонанс отчасти был инициирован глобальными вызовами пандемии и последовавшим всплеском социально-экономическим кризиса в мировом сообществе [9]. Становится очевидным, что современные химические технологии, требуя значительных капиталовложений, не станут «зелеными» в одночасье. Однако переход отраслей к устойчивым корпоративным кластерам и внедрение технологических инноваций могут быть достигнуты благодаря тесной связи между «зеленой химией» и «зелеными технологиями» [7].

Показатели «зелёной химии» могут быть использованы на начальных этапах планирования и масштабирования органического синтеза для понимания взаимосвязи между индикаторами и ключевыми факторами стоимости. Более того, становление культуры, алгоритмов машинного обучения и программного интерфейса для анализа этих индикаторов, может стать инструментом усовершенствования химического синтеза для химиков. Так, на примере реакции каталитического эпоксидирования с использованием показателей «зелёной химии», были продемонстрированы возможности оптимизации условий лабораторного эксперимента. Варьирование параметров реакции и расчет значений пяти «зелёных» индикаторов в виде радиально-пентагональных диаграмм позволило наметить наиболее эффективный путь синтеза целевых молекул [10].

В данной работе рассчитаны индексы «зеленой химии» на примере реакции тиометилирования СН-кислот. Ранее был разработан селективный метод синтеза бис(арилсульфанилдикетонов) реакцией каталитического тиометилирования 2,4-пентандиона, 4-фторбензальдегида и 1,2-этандитиола [11]. Полученные линейные дисульфиды представляют интерес в качестве потенциальных фунгицидных агентов,

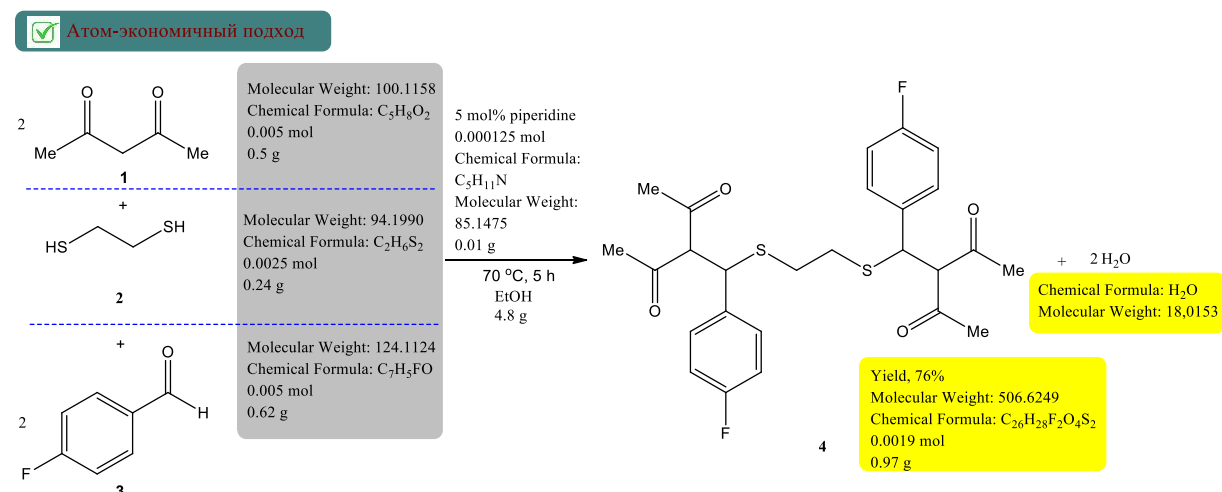
что было показано в экспериментах *in vivo* в отношении фитопатогенных грибов *Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxysporum* и *Rhizoctonia solani* [12]. Для этой серии соединений также был выполнен предикторный анализ на сходство с лекарственными препаратами. Было установлено, что библиотека новых бис(арилсульфанилдикетон) удовлетворяет граничным условиям правила Липинского, представляя их в качестве базовых структур для скрининга биологической активности [13].

С целью обеспечения возможности дальнейшей корректировки получения целевых молекул и масштабирования реакции, проведен анализ экологичности предлагаемой методологии синтеза бис(4-фторфенилсульфанилдикетона) **4** (Схема 1). В качестве параметров для расчёта выбраны наиболее значимые показатели «зеленой химии»: атомная эффективность и *E*-фактор, численные значения которых сведены в таблицу 1 [7]. Для сравнения представлены индикаторы реакции S-алкилирования, близкой к реакции конденсации (Таблица 1, строка 2). В целом, рассчитанные «зеленые» индикаторы показывают хорошую сходимость с реакцией S-алкилирования, превышая такой показатель, как атомная экономичность (АЭ = 93.36 %) [14]. Общая оценка показателя *EcoScale* в 59 единиц (> 50 баллов) свидетельствует о приемлемости разработанных условий реакции тиометилирования [3, 11, 15]. Наибольшее количество штрафных баллов приходится на высокотоксичный 1,2-этандитиол [11]. Следует отметить, что реакция тиометилирования проводится с использованием «зеленого» растворителя, такого как этанол (Схема 1). В данных условиях целевой продукт выделяется без дополнительных методов очистки, с использованием органического растворителя для промывки образующегося продукта реакции.

Таблица 1 – Оценка «зеленых» показателей реакции тиометилирования 2,4-пентандиона **1**, 1,2-этандитиола **2** и 4-фторбензальдегида **3** в синтезе бис(4-фторфенилсульфанилдикетона) **4**

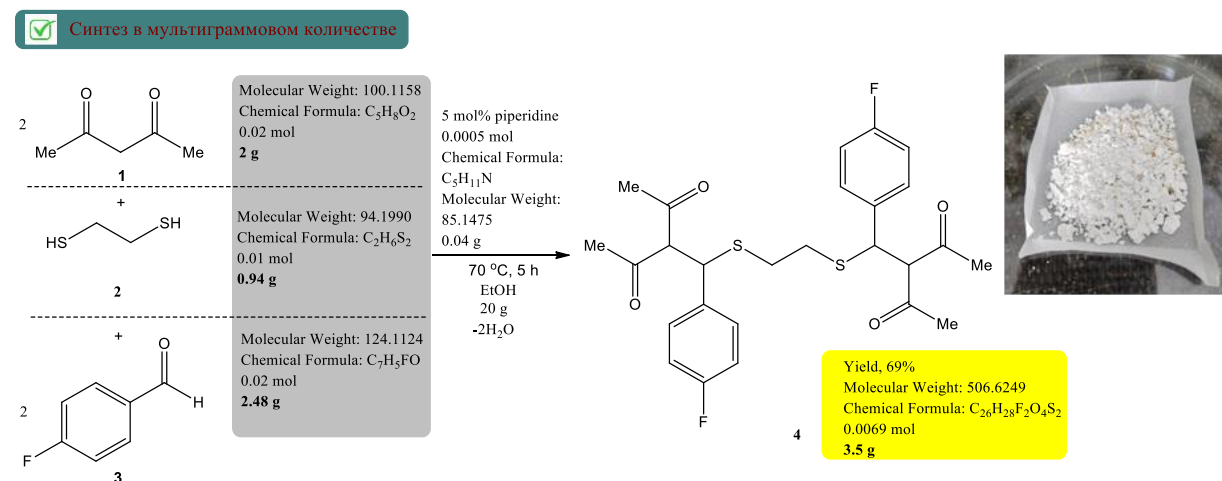
№	Реакция	Атомная экономичность, %	Эффективность атомов, %	Углеродная эффективность, %	Эффективность реакции по массе, %	<i>E</i> -фактор	Массовая интенсивность, г/г	Массовая производительность, %	<i>EcoScale</i>
1	S-метилирования	93.36	71	76	66.2	5.93	6.93	14.4	59
2	S-алкилирования	84	-	78	61	-	10.0	10.0	-

Схема 1



Следует также отметить масштабируемость разработанной методологии синтеза, с сохранением чистоты и общего выхода целевого продукта **4**. Эксперимент по получению 1,2-бис[(пентан-2,4-дион-3-ил)-4-фторфенилметилсульфанил]этана **4** (Схема 2) при четырехкратном увеличении загрузки исходных реактантов в заданном соотношении показал, что целевой продукт может быть синтезирован практически без потерь в одну стадию в количестве 3.5 г с выходом 69 %.

Схема 2



Таким образом, был проведен полуколичественный анализ показателей «зеленой химии» на примере реакции каталитического тиометилирования 2,4-пентандиона, 4-фторбензальдегида и 1,2-этандитиола. Разработанная методология мультикомпонентного синтеза может быть легко воспроизведена и модифицирована

другими химиками путем варьирования исходных реагентов и физико-химических параметров для повышения показателей безопасности, экономичности и экологичности реакции тиометилирования. Установлено, что рассчитанные «зеленые» показатели имеют хорошую сходимость с реакцией S-алкилирования, превышая показатель атомной экономичности АЭ = 93.36 %. Оценка показателя *EcoScale* в 59 единиц свидетельствует о приемлемости разработанных условий реакции тиометилирования. Разработанная реакция тиометилирования хорошо масштабируется при четырехкратном увеличении загрузки исходных реагентов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ [FMRS-2025-0037 (2025 - 2027)].

Литература

1. Karim S., Sawa H.M., Ting Y.-P. Evaluation of green chemistry metrics for sustainable recycling of platinum group metals from spent automotive catalysts via bioleaching† // *Green Chem.* 2024. 26. P. 4112–4126.
2. Martínez J., Cortés J.F., Miranda R. Green chemistry metrics, A Review // *Processes.* 2022. 10(7). P. 1274.
3. Aken K.V., Strekowski L., Patiny L. EcoScale, a semi-quantitative tool to select an organic preparation based on economical and ecological parameters // *Beilstein J. Org. Chem.* 2006. 2. 3. P. 1–7.
4. Sheldon R.A. Metrics of green chemistry and sustainability: past, present, and future // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. 6. 1. C. 32–48.
5. Kurul F., Doruk B., Topkaya S.N. Principles of green chemistry: building a sustainable future // *Discov. Chem.* 2025. 2. P. 68.
6. Kar S., Sanderson H., Roy K., Benfenati E., Leszczynski J. Green chemistry in the synthesis of pharmaceuticals // *Chem. Rev.* 2022. 122. 3. P. 3637–3710.
7. Constable D.J.C., Curzons A.D., Cunningham V.L. Metrics to 'green' chemistry-which are the best? // *Green Chem.* 2002. 4. P. 521–527.
8. Sajid M., Płotka-Wasyłka J. Green analytical chemistry metrics: A review // *Talanta.* 2022. 238. P. 2123046.
9. Яценко О.Ю. Пандемия как глобальный вызов: социально-экономический и правовой тезаурус // *Образование и право.* 2020. № 4. С. 503-507.
10. Gallego-villada L.A. Green chemistry metrics: insights from case studies in fine chemical processes // *Sustainable Chem. Pharm.* 2025. 46. P. 102062.
11. Akhmadiev N.S., Galimzyanova N.F., Tyumkina T.V., Akhmetova V.R. Bis(4-fluorophenylmethylsulfanyldiketones): synthesis, structure and fungicidal properties // *J. Sulfur Chem.* 2025. 46. No 2. P. 260–271.
12. Akhmadiev N.S., Galimzyanova N.F., Akhmetova V.R. Synthesis of novel bis(arylsulfanyl diketones) as promising building blocks with fungicidal activity // *Russ. J. Appl. Chem.* 2023. 96. № 5. P. 528 – 536.

13. Ахмадиев Н.С. Предикторный (*in silico*) анализ серии новых бис(арилсульфанилдикетонов) // Научные труды Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН. Т. 2 / отв. ред. Д.Ш. Сабилов. – СПб.: Издательство Социально-гуманитарное знание, 2024. – С. 10–14.
14. Satyanarayana ANV, Mukherjee N, Chatterjee T. 100% Atom-economical and highly regio- and stereoselective iododisulfenylation of alkynes: a reagentless and sustainable approach to access (E)- β -iodoalkenyl sulfides and (Z)-tamoxifen // Green Chem. 2023. 25. P. 779–788.
15. Gatuszka A, Migaszewski ZM, Konieczka P, Namieśnik J. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. TrAC Trends Anal. Chem. 2012. 37. P. 61–72.

Evaluation of the thiomethylation reaction of CH-acids using green chemistry metrics

N. S. Akhmadiev*

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: n.ahmadiev@gmail.com

Using the example of the catalytic CH-acid thiomethylation reaction, green chemistry metrics were evaluated. This is the first example representing an analysis of environmental sustainability descriptors for the S-methylation reaction using quantitative assessment of green chemistry metrics.

Keywords: green chemistry; E-factor; atom economy; disulfides

DOI: 10.15643/swipc-2025-13

Фуллерены C_{60} , C_{70} и их производные как ингибиторы окисления

Д. Р. Газеева*, Д. И. Галимов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: gazeevadilara@mail.ru

Настоящий обзор посвящен анализу антиоксидантных свойств фуллеренов C_{60} , C_{70} и их производных. В работе рассматривается их способность ингибировать процессы окисления различных соединений, в том числе высокомолекулярных соединений и липидов, за счёт взаимодействия со свободными радикалами. Анализ литературных данных показал, что в некоторых модельных системах фуллерены уступают по ингибирующей активности традиционным антиоксидантам, таким, как фенольные соединения, или витамин Е. Вместе с тем, в процессах высокотемпературного окисления полимеров и перекисного окисления липидов они демонстрируют исключительную термостабильность и высокую антиоксидантную активность. Благодаря этому фуллерены представляют значительный интерес для применения в полимерных материалах и биомедицине.

Ключевые слова: фуллерены C_{60} , C_{70} ; производные фуллеренов; ингибиторы окисления; свободные радикалы; термоокислительная деструкция; фуллеренолы; механизм ингибирования

Термин «губка радикалов» впервые был введён в научный оборот в статье «Radical reactions of C_{60} », опубликованной в 1991 году в журнале Science [1]. Американские ученые Пол Крустик (P.J. Crusic) и Джон Мортон (J.R. Morton) применили его по отношению к фуллерену C_{60} в силу высокого сродства к электрону и большого числа сопряженных двойных связей в молекуле C_{60} , легко принимающих свободные радикалы. К этому времени уже имелись сведения о способности C_{60} присоединять до

15 бензильных и 34 метильных радикалов [1]. Такая высокая химическая активность фуллерена в реакциях полиприсоединения легла в основу многих практических приложений и поспособствовала развитию нового направления в области «радикальной химии» фуллеренов – изучение их антиоксидантных свойств [2-8].

Возможность применения фуллеренов и их производных в медицине определяют, в основном, три важных физико-химических свойства, характерных для этих каркасных молекул:

- фуллерены и их производные могут проникать через липидные мембраны [9, 10],
- фуллерены являются эффективными фотосенсибилизаторами генерации синглетного кислорода [11],
- фуллерены способны взаимодействовать со свободными радикалами [2, 5, 8].

К настоящему времени накоплен огромный объем экспериментальных и теоретических данных [2-8] по изучению антиоксидантной активности фуллеренов и их аддуктов. Примеры ингибирующего действия фуллеренов и их производных обнаружены в экспериментах *in vitro*, *in vivo*, при жидкофазном окислении органических соединений, в том числе липидов, термоокислительной деструкции полимеров и т.д.

Характер π -электронной системы фуллеренов предопределяет их способность присоединять большое количество радикалов, в том числе генерируемых при окислении различных органических соединений. Исходные фуллерены C_{60} и C_{70} способны ингибировать свободно-радикальные процессы окисления кумола [12-16], этилбензола [15-17], бензилового спирта [18, 19], этилолеата [20, 21], метиллинолеата [22], стирола [12, 23, 24], 1,4-диоксана [24] и др. Результаты этих исследований позволяют сделать однозначный вывод: фуллерены C_{60} и C_{70} , по сравнению с классическими ингибиторами окисления – ионолом и α -токоферолом, являются слабыми ингибиторами. Например, ингибированное окисление кумола в присутствии фуллерена C_{60} характеризуется значением константы скорости ингибирования $k_7 = 3.1 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [14]. Тем временем аналогичное значение для классического ингибитора окисления – ионола, составляет $2.2 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [25].

Термическое окисление полимеров кислородом представляет собой значительную технологическую проблему: лишь небольшое число полимеров

способно устойчиво перерабатываться без применения стабилизаторов. Этот процесс протекает по свободно-радикальному механизму, аналогичному окислению углеводородов, и сопровождается образованием углерод-центрированных (R^{\bullet}) и кислород-центрированных (RO^{\bullet} , ROO^{\bullet}) радикалов. Результаты первых работ по изучению ингибирующей активности фуллеренов C_{60} и C_{70} в процессе высокотемпературной ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$) термоокислительной деградации полиметилметакрилата (ПММА) и сополимеров ММА с рядом мономеров (метакриловой кислотой, метакриламидом, стиролом, бутилакрилатом и др.) выявили, что фуллерены C_{60} и C_{70} демонстрируют сопоставимую или даже лучшую эффективность стабилизирующего действия, чем широко используемые в качестве стабилизаторов пространственно затрудненные амины, фенолы, серо- и фосфорсодержащие соединения [26-28]. Применение последних характеризуются верхним пределом температуры, равным $270\text{-}290\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. при указанных температурах добавка стабилизатора окисляется и теряет свои ингибирующие свойства. Для фуллеренов C_{60} и C_{70} этот температурный предел значительно выше – $335\text{-}340\text{ }^{\circ}\text{C}$ [26]. Таким образом, незамещенные фуллерены C_{60} и C_{70} показали свою практическую ценность в качестве ингибиторов процессов термического старения полимеров. Широкое использование фуллеренов в качестве таких добавок ограничено их высокой стоимостью.

Высокую антирадикальную способность исходные фуллерены также проявили при окислении жирных кислот (в составе липидов). Ингибирующее действие фуллеренов C_{60} и C_{70} было изучено при окислительной деградации этилолеата [20, 21], метиллинолеата [22], стеариновой кислоты [29], льняного и касторового масла [20]. Установлено, что добавки фуллеренов увеличивают стабильность липидов в процессе их автоокисления и могут быть использованы в качестве антиоксидантов, работающих в широком температурном интервале, где другие классы антиоксидантов не могут быть применены.

Главным препятствием использования фуллеренов в качестве антиоксидантов является их низкая растворимость в воде и других полярных растворителях, что значительно снижает потенциал их использования в фармакологических целях. Для решения этой проблемы разработано несколько подходов, позволяющих синтезировать производные фуллеренов с приемлемой для медицинского применения растворимостью в воде ($10\text{-}200\text{ мг в }1\text{ мл}$).

Одним из таких подходов является получение водных дисперсий C_{60} , основанное на переводе фуллереновых кластеров в водную среду путем последовательной замены гидрофобного растворителя более гидрофильным, при ультразвуковой обработке [30-32]. Главным недостатком данного подхода является невозможность полного удаления из водных дисперсий C_{60} органических токсичных растворителей, поверхностно-активных веществ, оказывающих нейродегенеративное действие на клетки организма. Например, коллоиды C_{60} в воде, полученные с использованием тетрагидрофурана, разрушающе действуют на нейроны [33].

Перспективным методом перевода гидрофобных молекул фуллеренов в водный раствор является их химическая функционализация. Среди многочисленных водорастворимых производных C_{60} и C_{70} особое место занимают «фуллереновые» спирты – фуллеренолы (ФОЛ). Первым сообщением о потенциальной антиоксидантной активности ФОЛ является работа Чианга (L.Y. Chiang) в 1995 году [34], в которой показано, что гидроксипроизводные $C_{60}(OH)_{18-20}$ могут эффективно ингибировать окисление ксантина (3,7-дигидропурин-2,6-диона) за счет акцептирования супероксид-аниона $O_2^{\cdot-}$. Фуллеренолы также продемонстрировали ингибирующую активность по отношению к активным формам азота, например, к радикалу NO^{\cdot} [35, 36]. Основываясь на литературных данных и результатах собственных исследований, полученных методами масс- и ЭПР-спектроскопии, проф. Джорджевич (A. Djordjevic) с коллегами пришли к выводу, что ФОЛ способны ингибировать радикальное окисление как за счет присоединения свободных радикалов по кратным связям фуллеренового остова спиртов, так и отрыва радикалом атома водорода гидроксильной группы ФОЛ [36]. Подробно антиоксидантные свойства ФОЛ рассмотрены в обзорных работах [37-40]. Стоит отметить, что, несмотря на большое количество методов синтеза ФОЛ, способ получения чистых $C_{60}(OH)_n$ с $n \geq 18$ до сих пор не разработан. Все известные способы получения ФОЛ характеризуются получением сложных производных C_{60} , содержащих, кроме гидроксильных, другие функциональные группы или ионы металлов, или $C_{60}(OH)_n$ с числом гидроксильных групп менее 12, которые ограниченно или совсем не растворимы в воде.

Также водорастворимые производные фуллеренов могут быть получены путем ковалентного присоединения полярных солюбилизирующих групп (карбоксилы, амины, пептиды, циклодекстрины и др.) (Рисунок 1). Данные водорастворимые производные фуллерена показали высокую реакционную способность по отношению

к гидратированному электрону, супероксидному анион-радикалу, гидроксильным радикалам и другим реакционноспособным кислородсодержащим частицам [41-43]. Результаты исследований антиоксидантной активности водорастворимых аддуктов фуллерена в биохимических средах и экспериментах *in vitro* и *in vivo* подробно представлены в работах [2-7, 44, 45].

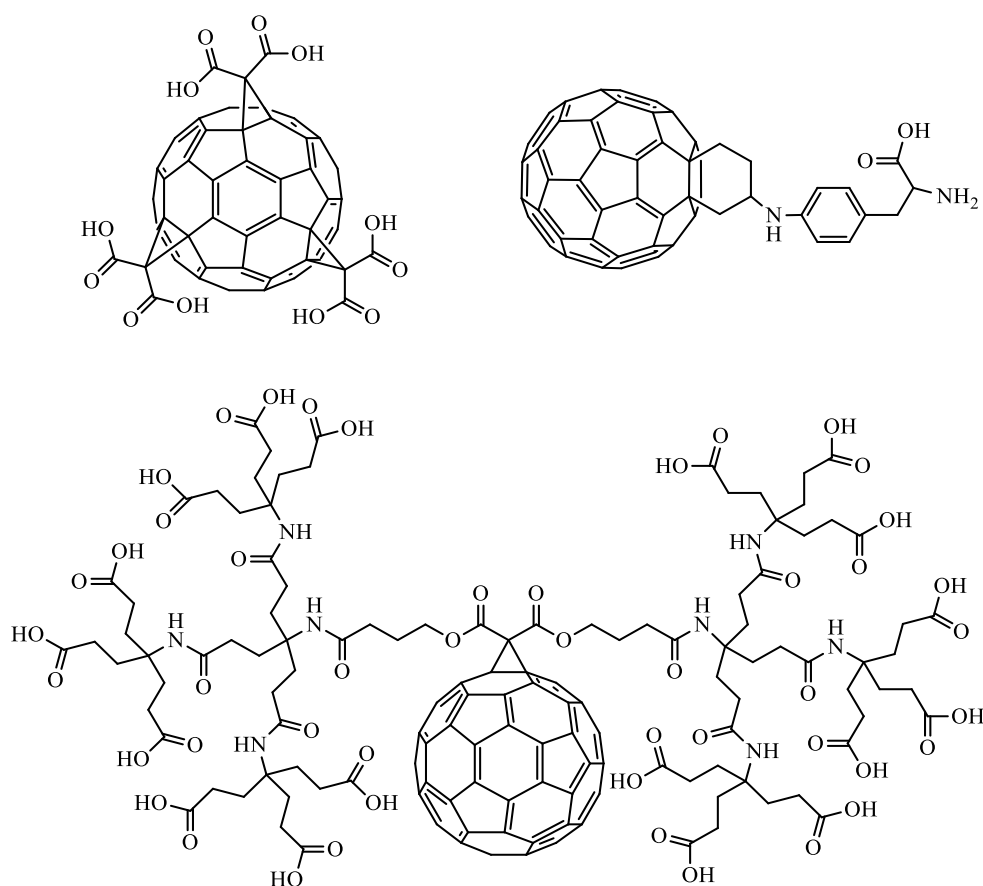


Рисунок 1 – Структуры водорастворимых производных фуллерена C₆₀, проявляющих антиоксидантные свойства

Несмотря на значительное внимание, уделённое изучению антиокислительных свойств фуллеренов и их производных, обсуждение механизма антиоксидантной активности фуллеренов, а именно, идентификация реакции, ответственной за эффект ингибирования, носит дискуссионный характер. Например, замедление фуллереном C₆₀ термоокислительной деструкции полимеров (полиметилметакрилат, полистирол и др.) предположительно отнесено к реакции фуллерена C₆₀ с пероксильными макрорадикалами RⁱOO• с образованием эпоксида фуллерена (Рисунок 2). Однако

экспериментальные доказательства образования $C_{60}O$ в этой реакции в работе [45] отсутствуют.

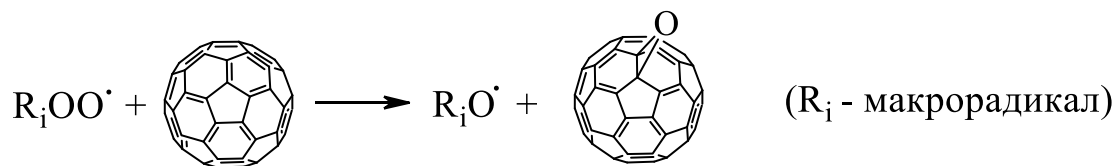


Рисунок 2 – Предполагаемый механизм реакции фуллерена C_{60} с пероксильными макрорадикалами [45]

Подобный механизм также предложен для ингибированного окисления этилолеата и циклогексана в присутствии добавок фуллерена C_{60} (Рисунок 3) [20, 21].

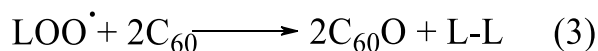


Рисунок 3 – Предполагаемый механизм ингибированного окисления этилолеата и циклогексана в присутствии C_{60} [20]

Данный вывод был сделан на основании измерений спектров поглощения растворов, полученных после автоокисления этилолеата (циклогексана) в присутствии C_{60} , а именно, появления новой полосы поглощения при 433 нм (Рисунок 4), характерной [46] для 1,2-эпоксида фуллерена $C_{60}O$. С целью подтверждения предложенного механизма в работе [21] проведен ВЭЖХ-анализ продуктов реакции автоокисления циклогексана в присутствии C_{60} , в результате которого были обнаружены димеры и тримеры циклогексана (Рисунок 3, реакция 3).

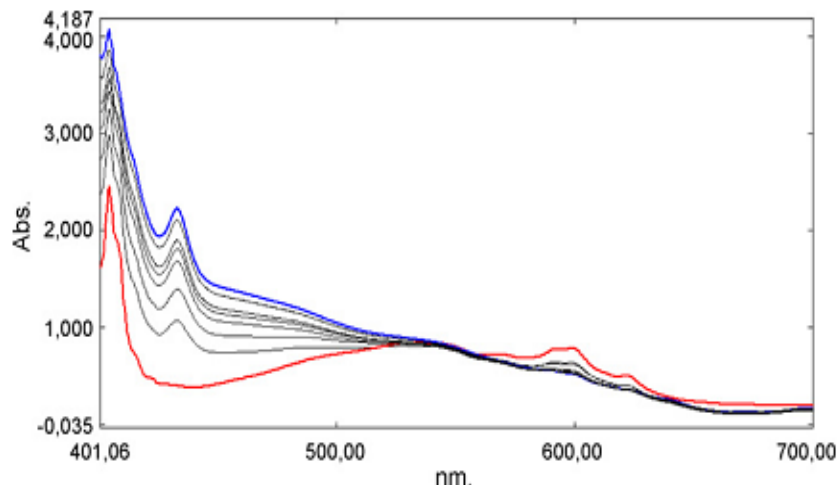


Рисунок 4 – Спектры поглощения раствора C_{60} в этилолеате, полученных после 0, 2, 3, 5, 6, 8, 11 и 13 дней стояния на воздухе [20]

В то же время в работе [12] ингибирующий эффект фуллеренов C_{60} и C_{70} при инициированном окислении кумола был отнесен к реакции фуллеренов с алкильными радикалами субстрата. Такой вывод был сделан на основании отсутствия периода индукции на кинетических кривых поглощения кислорода в присутствии добавок C_{60} , C_{70} (Рисунок 5). Для обоих фуллеренов наблюдается снижение скорости окисления кумола, причем уменьшение скорости окисления линейно зависит от $[C_{60}]^{-1/2}$ ($[C_{70}]^{-1/2}$) в широком диапазоне концентраций.

В работе [18] изучено влияние C_{60} на начальную скорость инициированного окисления бензилового спирта. На основании нелинейной зависимости скорости окисления бензилового спирта в присутствии фуллерена C_{60} от начальных концентраций O_2 и RH (уравнение 1) был сделан вывод, что фуллерен C_{60} обрывает цепи жидкофазного окисления бензилового спирта, взаимодействуя как с алкильными R^\bullet , так и пероксильными RO_2^\bullet радикалами.

$$W = \frac{k_1 k_2 [RH] W_i [O_2]}{(k_1 k_7 [O_2] + k_2 k_8 [RH] [C_{60}]_0)} - const [O_2]^n [RH]^m \quad (1),$$

где $n = 0.54 \pm 0.09$, $m = 0.82 \pm 0.08$ – наблюдаемые экспериментальные порядки по концентрациям O_2 и RH соответственно.

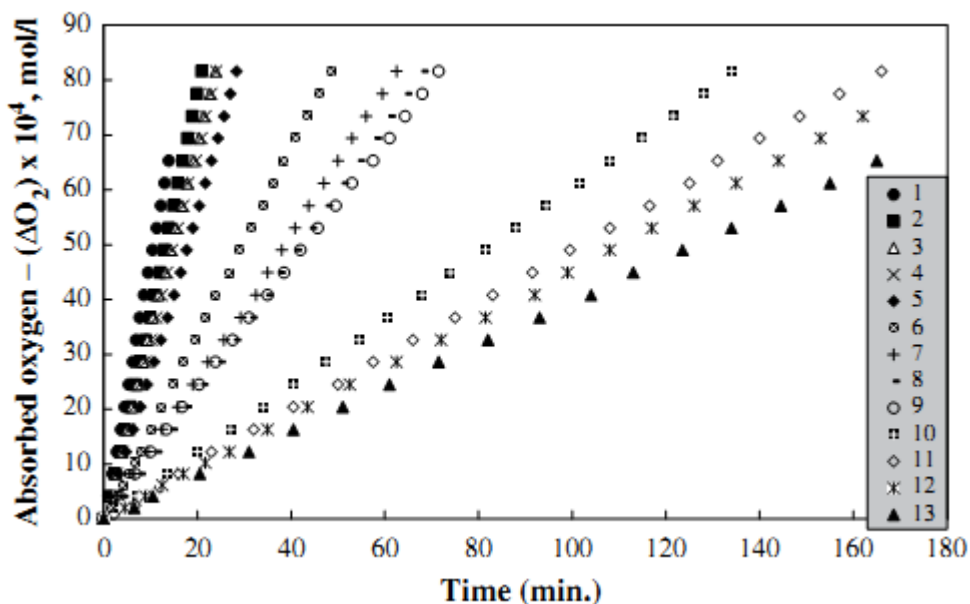


Рисунок 5 – Кинетические кривые поглощения O_2 при окислении кумола в отсутствие (1) и в присутствии фуллеренов C_{60} (2, 6, 10), C_{70} (5, 9, 13) и их смеси C_{60}/C_{70} (3, 4, 7, 8, 11, 12). Инициатор – АИБН, $W_i = 6.8 \cdot 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $T = 333 \text{ К}$ [12]

К такому же выводу пришли авторы работ [19, 22], которые изучали антиоксидантную способность фуллеренов C_{60} и C_{70} при инициированном окислении метиллинолеата [22] и галогенфуллеренов $C_{60}Cl_6$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$ при окислении бензилового спирта [19]. Взаимодействием фуллерена C_{60} с радикалами R^\bullet и ROO^\bullet также объяснен механизм ингибирования фуллереном окисления первичных и вторичных спиртов, а также стирола и этилбензола [18].

В противоположность приведенным выше данным хемилюминесценция (ХЛ), обнаруженная при окислении этилбензола в присутствии фуллерена, была отнесена к излучению фуллереновых кетонов – продуктов термического распада пероксидов фуллерена, образующихся при присоединении пероксильных радикалов ROO^\bullet к молекуле C_{60} [47]. Этот вывод подтверждается наличием в спектре ХЛ длинноволновых максимумов при 645 и 685 нм, положения которых близки к максимумам ХЛ фуллереновых поликетонов, генерируемых при озоноллизе C_{60} в растворе CCl_4 [48].

Весомый вклад в понимание механизма ингибированного окисления углеводородов в присутствии фуллерена C_{60} и его производных внесли работы итальянских и отечественных ученых [14-16, 24, 43, 49]. В работе [14] исследован процесс ингибирования инициированного окисления кумола (инициатор – 2,2'-азобис

(2,4-диметилвалеронитрил), $T = 303$ К) фуллереном C_{60} и производными C_{60} с ионолом (Рисунок 6).

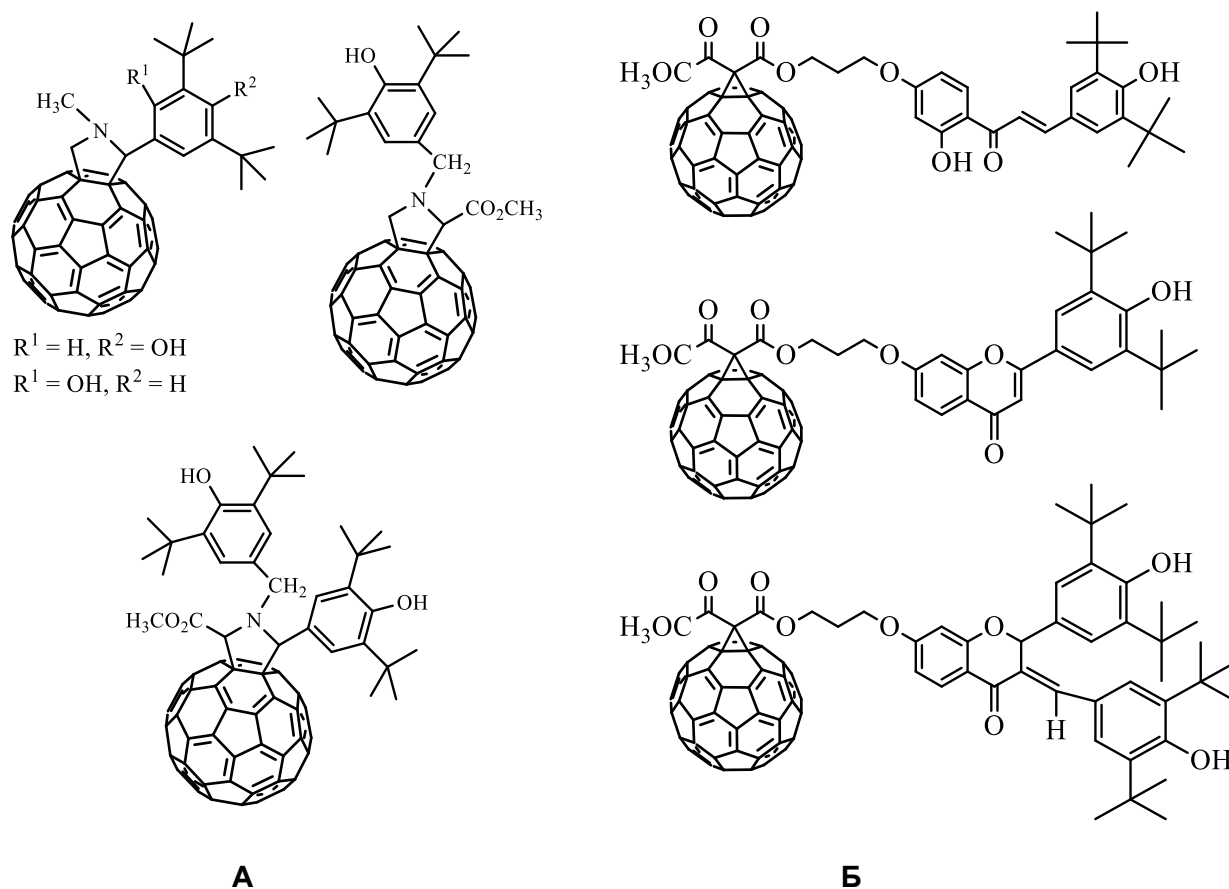


Рисунок 6 – Структуры гибридных соединений фуллерена C_{60} с ионолом (А) и флавоноидами (Б), проявляющих антиоксидантные свойства [14, 43]

На основании отсутствия периода индукции на кинетических кривых поглощения кислорода при окислении кумола в присутствии C_{60} сделан вывод о низкой реакционной способности фуллерена C_{60} по отношению к $ROO\cdot$ радикалам. Об этом также свидетельствует низкое значение константы скорости реакции пероксильных радикалов с фуллереном C_{60} ($k_7 = 3 \cdot 10^2$ л·моль⁻¹·с⁻¹) [14]. Присоединение молекулярных фрагментов ионола к C_{60} приводит к появлению индукционного периода на кривых поглощения O_2 и увеличению реакционной способности гибридных соединений к $ROO\cdot$ с $k_7 = (0.4 \div 8.2) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [14]. В работе [43] изучено влияние парциального давления кислорода на кинетические закономерности ингибирования фуллереном C_{60} и аддуктами C_{60} с флавоноидами

(Рисунок 6) процесса окисления кумола и стирола (инициатор – АИБН, 303 К, атмосфера – воздух или азотно-кислородная смесь 99 % N_2 –1% O_2). Путем сопоставления значений констант скоростей ингибирования k_7 , полученных для исходных флавоноидов и гибридных соединений C_{60} , авторами [43] сделан вывод о том, что при высоком парциальном давлении O_2 в системе ($p_{O_2} = 0.21$ атм) ингибирование окисления стирола и кумола обусловлено взаимодействием пероксильных радикалов с молекулой ингибитора с отрывом атома водорода от НО–группы аддукта C_{60} . При понижении парциального давления кислорода возможно одновременное протекание двух процессов обрыва цепи: реакция пероксильных радикалов с участием гидроксильной группы гибридного соединения и присоединение алкильных радикалов к фуллереновому каркасу.

Подобная зависимость – влияние содержания растворенного кислорода в реакционном растворе на количественные параметры антиоксидантной активности фуллерена C_{60} – также обнаружена в работе [24]. Так, при изучении ингибированного фуллереном C_{60} окисления модельных соединений 1,4-диоксана и стирола обнаружено, что стехиометрический коэффициент ингибирования фуллереном C_{60} при окислении стирола кислородом воздуха ($p_{O_2} = 0.21$ атм) равен $f = 2.1$, а чистым кислородом ($p_{O_2} = 1$ атм) $f = 1.8$. Различие коэффициентов f , по мнению авторов [24], указывает на протекание двух конкурентных реакций, отвечающих за ингибирование радикально-цепного окисления стирола: взаимодействие фуллерена C_{60} с алкильными и пероксильными радикалами.

Существенный вклад в понимание механизма антирадикального действия фуллеренов внесла работа [16], где методом ВЭЖХ, масс-спектрометрии (ESI-MS, MALDI-TOF) и ЯМР-спектроскопии были идентифицированы ключевые продукты реакции фуллерена C_{60} с радикалами, генерируемыми при жидкофазном ингибированном окислении кумола $PhCH(CH_3)_2$ молекулярным кислородом. В качестве основных продуктов выделены биспероксид $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ (выход 78 %) и моноэпоксид фуллерена $C_{60}O$ (16 %). Это доказывает, что доминирующим механизмом ингибирования (Рисунок 7) является присоединение пероксильных радикалов к фуллереновому каркасу. Эпоксид $C_{60}O$, ранее считавшийся основным продуктом, в этих условиях является вторичным продуктом распада пероксидного аддукта, а не результатом прямой реакции. В работе [16] также предложена схема, согласно которой ингибирование осуществляется за счёт реакций $ROO\cdot$ с C_{60} , $\cdot C_{60}OOR$ и $C_{60}O$. Причем образующиеся пероксидные интермедиаты лабильны и могут

гомолитически распадаться с генерацией алкоксильных радикалов RO•, которые инициируют новые цепи окисления. Этот побочный процесс объясняет низкие значения стехиометрического коэффициента ингибирования $f = 1.1$ и 3.2 [16] для фуллеренов C₆₀ и C₇₀ соответственно, указывающие на их ограниченную эффективность в процессах жидкофазного окисления углеводородов.

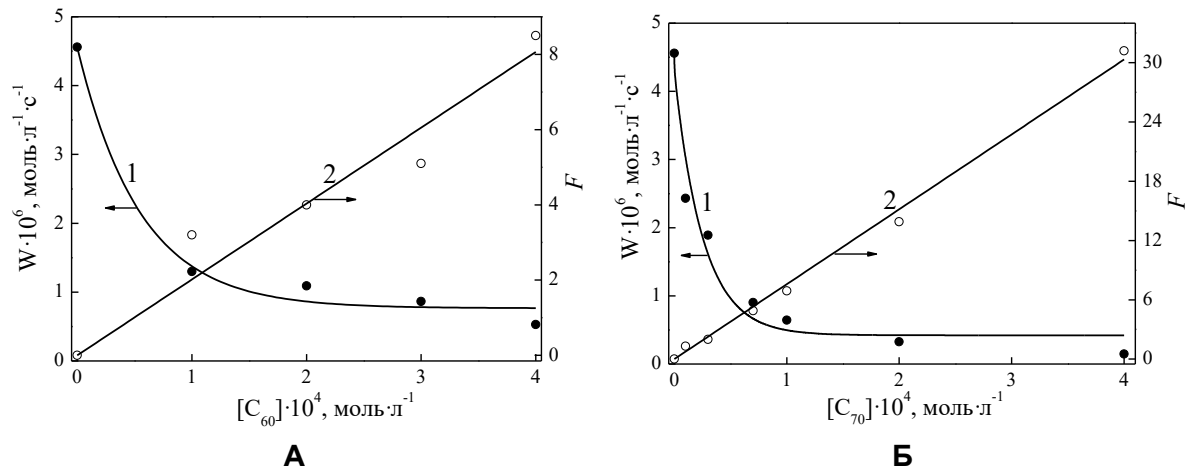


Рисунок 7 – Зависимости скорости поглощения O₂ при окислении кумола W (1) и параметра ингибирования F (2) от концентрации фуллерена C₆₀ (А) и C₇₀ (Б). $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л · моль⁻¹ · с⁻¹, $T = 343$ К

Таким образом, фуллерены C₆₀ и C₇₀ и их производные представляют собой уникальный класс антиоксидантов, сочетающих способность к эффективному присоединению различных радикалов и исключительную термостабильность. Несмотря на то, что в ряде модельных систем окисления они уступают традиционным ингибиторам, их преимущество проявляется в условиях, где диффузия кислорода ограничена, например, при высокотемпературном окислении полимеров или липидов. Двойственная роль фуллеренов, как ингибиторов окисления и потенциальных инициаторов новых радикальных цепей, должна учитываться при разработке на их основе новых материалов, лекарственных препаратов и косметических средств.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2025-0025).

Литература

1. Krusic P. J., Wasserman E., Keizer P. N., Morton J. R., Preston K. F. Radical reactions of C₆₀ // Science. 1991. Vol. 254. P. 1223-1225.
2. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я. Фуллерены. Москва: Экзамен, 2005. – 688 с.
3. Пиотровский Л. Б., Киселев О. И. Фуллерены в биологии. Санкт-Петербург: Росток, 2006. – 336 с.
4. Трошин П. А., Трошина О. А., Любовская Р. Н., Разумов В. Ф. Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине. Иваново: Ивановский государственный университет, 2008. 310 с.
5. Tzirakis M. D., Orfanopoulos M. Radical reactions of fullerenes: from synthetic organic chemistry to materials science and biology // Chemical Reviews. 2013. Vol. 113. P. 5262–5321.
6. Liu Q., Cui Q., Li X. J., Jin L. The applications of buckminsterfullerene C₆₀ and derivatives in orthopaedic research // Connective Tissue Research. 2014. Vol. 55. P. 71–79.
7. Vakry R., Vallant R. M., Najam-ul-Haq M., Rainer M., Szabo Z., Huck C. W., Bonn G. K. Medicinal applications of fullerenes // International Journal of Nanomedicine. 2007. Vol. 2. P. 639-649.
8. Булгаков Р. Г., Галимов Д. И., Джемилев У. М. Синтез, свойства и превращения пероксидов фуллеренов // Успехи химии. 2014. Т. 83. С. 677-717.
9. Котельников А. И., Котельникова Р. А., Романова В. С. Проницаемость гематоэнцефалического барьера мозга животных для гибридных наноструктур на основе фуллеренов // Российский биотерапевтический журнал. 2008. Т. 3. № 7. С. 97–98.
10. Lerner S. F., Wang J., Goodman J., O'Donoghue Altman MB, Xin M., Wang K. K. W. In vitro neurotoxicity resulting from exposure of cultured neural cells to several types of nanoparticles // Journal of cell death. 2017. Vol. 10. P. 1-7.
11. Prat F., Stackow R., Bernstein R., Qian W., Rubin Y., Foote C. S. Triplet-state properties and singlet oxygen generation in a homologous series of functionalized fullerene derivatives // Journal of Physical Chemistry A. 1999. Vol. 103. P. 7230-7235.
12. Zeinalov E. B., Koßmehl G. Fullerene C₆₀ as an antioxidant for polymers // Polymer Degradation and Stability. 2001. Vol. 71. P. 197-202.
13. Zeynalov E. B., Allen N. S., Salmanova N. I. Radical scavenging efficiency of different fullerenes C₆₀–C₇₀ and fullerene soot // Polymer Degradation and Stability. 2009. Vol. 94. P. 1183–1189.
14. Enes R. F., Tome A. C., Cavaleiro J. A. S., Amorati R., Fumo M. G., Pedulli G. F., Valgimigli L. Synthesis and antioxidant activity of [60]fullerene–BHT conjugates // Chemistry: A European Journal. 2006. Vol. 12. P. 4646 – 4653.
15. Галимов Д. И., Булгаков Р. Г., Газеева Д. Р. Реакционная способность фуллерена C₆₀ по отношению к пероксильным радикалам, генерируемым при жидкофазном окислении кислородом кумола и этилбензола // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. № 10. С. 2070–2072.

16. Bulgakov R. G., Galimov D. I., Gazeeva D. R. Addition of the peroxy radicals RO₂• to C₇₀, C₆₀ molecules – the dominant reaction inhibition by fullerenes of the hydrocarbons oxidation // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2013. Vol. 21. Is. 10. P. 869-878.
17. Сафарова И. В., Шарипова Г. М., Нугуманова Э. Ф., Герчиков А. Я. Кинетические характеристики фуллерена C₆₀ в качестве антиоксиданта в реакции иницированного окисления этилбензола // Вестник Башкирского университета. 2016. Т. 21. №1. С. 37-40.
18. Ковтун Г. А., Каменева Т. М., Кочканян Р. О. Фуллерен C₆₀ в обрыве цепей окисления органических соединений // Катализ и нефтехимия. 2003. Т. 11. С. 36-38.
19. Полункин Е. В., Каменева Т. М., Пилявский В. С., Жила Р. С., Гайдай О. А., Трошин П. А. Антиокислительные и противозадирные свойства галогенированных фуллеренов. // Катализ и нефтехимия. 2012. Т. 20. С. 70-74.
20. Cataldo F. Interaction of C₆₀ fullerene with lipids // Chemistry and Physics of Lipids. 2010. Vol. 163. P. 524–529.
21. Cataldo F., Rocchi S., Ursini O. Antioxidant effect of C₆₀ and C₇₀ fullerene in the autoxidation of ethyl oleate // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2013. Vol. 21. P. 624–633.
22. Kadowaki A., Iwamoto S., Yamauchi R. The antioxidative effect of fullerenes during the peroxidation of methyl linoleate in toluene // Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry. 2012. Vol. 76. № 1. P. 212-214.
23. Zeinalov E. B., Magerramova M. Ya., Ishenko N. Ya. Fullerenes C₆₀/C₇₀ and C₇₀ as antioxidants for polystyrene // Iranian Polymer Journal. 2004. Vol. 13. P. 143-148.
24. Юмагулова Р. Х., Медведева Н. А., Якупова Л. Р., Колесов С. В., Сафиуллин Р. Л. Радиально-цепное окисление 1,4-диоксана и стирола в присутствии фуллерена C₆₀ // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 6. С. 749–755.
25. Писарева С. И., Пинченков В. И., Рябова Н. В., Русских И. В., Юдина Н. В. Определение антиоксидантных свойств ионола (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола) в трансформаторных маслах кинетическим методом и ИК-спектроскопией // Журнал аналитической химии. 2001. Т. 56. № 10. С. 1106-1109.
26. Троицкий Б. Б., Хохлова Л. В., Конев А. Н., Денисова В. Н., Новикова М. А. Температурный предел для фуллерена C₆₀ в качестве антиоксиданта при термическом окислении полимеров // Пластические массы. 2005. No. 7. С. 26–28.
27. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С., Яхнов А. С., Дмитриев А. А., Денисова В. Н., Новикова М. А., Аникина Л. И., Домрачев Г. А. Изучение фуллеренов в качестве высокотемпературных антиоксидантов полиметилметакрилата и полистирола // Доклады Академии наук. 1998. Т. 363. С. 79-81.
28. Троицкий Б. Б., Домрачев Г. А., Хохлова Л. В., Яшук Л. Е., Денисова В. Н., Новикова М. А., Хоршев С. Я. Ингибирующее влияние фуллерена C₆₀ и других антиоксидантов на термоокислительную деструкцию сополимеров метилметакрила с метакриламидами // Журнал общей химии. 2003. Т. 73. С. 2013-2017.

29. Czochara R., Kusio J., Symonowicz M., Litwinienko G. Fullerene C₆₀ derivatives as high-temperature inhibitors of oxidative degradation of saturated hydrocarbons // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. Vol. 55. P. 9887–9894.
30. Oberdörster E. Manufactured nanomaterials (fullerenes, C₆₀) induce oxidative stress in brain of juvenile largemouth bass // *Environmental Health Perspectives*. 2004. Vol. 112. P. 1058-1062.
31. Sayes C. M., Fortner J. D., Guo W., Lyon D., Boyd A. M., Ausman K. D., Tao Y. J., Sitharaman B., Wilson L. J., Hughes J. B., West J. L., Colvin V. L. The differential cytotoxicity of water-soluble fullerenes // *Nano Letters*. 2004. Vol. 4. P. 1881-1887.
32. Andrievsky G. V., Bruskov V. I., Tykhomyrov A. A., Gudkov S. V. Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C₆₀ fullerene nanostructures in vitro and in vivo // *Free Radical Biology and Medicine*. 2009. Vol. 47. P. 786–793.
33. Gharbi N., Pressac M, Hadchouel M. [60]Fullerene is a powerful antioxidant in vivo with no acute or subacute toxicity // *Nano Letters*. 2005. Vol. 5. P. 2578-2585.
34. Chiang L. Y., Lu F.-J., Lin J.-T. Free radical scavenging activity of water-soluble fullerlenols // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1995. Is. 12. P. 1283-1284.
35. Mirkov S. M., Djordjevic A. N., Andric N. L., Andric S. A., Kostic T. S., Bogdanovic G. M., Vojinovic-Miloradov M. B., Kovacevic R. Z. Nitric oxide-scavenging activity of polyhydroxylated fulleranol, C₆₀(OH)₂₄ // *Nitric Oxide*. 2004. Vol. 11. P. 201-207.
36. Djordjevic A., Canadanovic-Brunet J., Vojinovic-Miloradov M., Bogdanovic G. Antioxidant properties and hypothetical radical mechanism of fulleranol C₆₀(OH)₂₄ // *Oxidation Communications*. 2005. Vol. 27. P. 806-812.
37. Markovic Z., Trajkovic V. Biomedical potential of the reactive oxygen species generation and quenching by fullerenes (C₆₀) // *Biomaterials*. 2008. Vol. 29. P. 3561-3573.
38. Nielsen G. D., Roursgaard M., Jensen K. A., Poulsen S. S., Larsen S. T. In vivo biology and toxicology of fullerenes and their derivatives // *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*. 2008. Vol. 103. P. 197-208.
39. Djordjevic A., Srdjenovic B., Seke M., Petrovic D., Injac R., Djordjevic J., A. Review of synthesis and antioxidant potential of fulleranol nanoparticles Mrdjanovic // *Nanomaterials*. 2015. Vol. 2015. P. 1-15.
40. Guldi D. M., Asmus K. D. Activity of water-soluble fullerenes towards OH-radicals and molecular oxygen // *Radiation Physics and Chemistry*. 1999 Vol. 56. P. 449-456.
41. Jianzhong J., Lawrence B. A., Driver J., Hartgerink J. D., Barron A. R. Fullerene-derivatized amino acids: synthesis, characterization, antioxidant properties, and solid-phase peptide synthesis // *Chemistry: A European Journal*. 2007. Vol. 13. P. 2530-2545.
42. Jensen A. W., Wilson S. R., Schuster D. I. Biological applications of fullerenes // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 1996. Vol. 4. № 6. P. 767-779.

43. Enes R. F., Farinha A. S. F., Tome A. C., Cavaleiro J. A. S., Amorati R., Petrucci S., Pedulli G. F. Synthesis and antioxidant activity of [60]fullerene–flavonoid conjugates // *Tetrahedron*. 2009. Vol. 65. P. 253-262.
44. Morton J. R., Preston K. F., Krusic P. J., Knight L. B. Jr. The proton hyperfine interaction in HC_{60} , signature of a potential interstellar fullerene // *Chemical Physics Letter*. 1993. Vol. 204. №. 5. P. 481-485.
45. Troitskii B. B., Troitskaya L. S., Dmitriev A. A., Yakhnov A. S. Inhibition of thermo-oxidative degradation of poly(methylmethacrylate) and polystyrene by C_{60} // *European Polymer Journal*. 2000. Vol. 36. P. 1073-1084.
46. Creegan K. M., Robbins J. L., Robbins W. K., Millar J. M., Sherwood R. D., Tindall P. J., Cox D. M. Synthesis and characterization of $C_{60}O$, the first fullerene epoxide // *Journal of the American Chemical Society*. 1992. Vol.114. P. 1103-1105.
47. Булгаков Р. Г., Пономарева Ю. Г. Влияние среды на реакционную способность фуллера C_{60} по отношению к пероксильным радикалам RO_2^{\cdot} . Хемилюминесценция в системе C_{60} -АИБН- O_2 - C_2H_5Ph -PhH // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2009. № 4. С. 769-773.
48. Булгаков Р. Г., Мусавирова А. С., Абдрахманов А. М., Невядовский Е. Ю., Хурсан С. Л., Разумовский С. Д. Хемилюминесценция при озонлизе растворов фуллера C_{60} // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2002. Т. 69. С. 192-196.
49. Якупова Л. Р., Сахаутдинов И. М., Маликова Р. Н., Сафиуллин Р. Л. Влияние фуллера, содержащего малеопимаримидный заместитель, на кинетику жидкофазного радикально-цепного окисления этилбензола // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 1. С. 25–32.

Fullerenes C₆₀, C₇₀ and their derivatives as oxidation inhibitors

D. R. Gazeeva*, D. I. Galimov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: gazeevadilara@mail.ru

This review is devoted to the analysis of the antioxidant properties of C₆₀, C₇₀ fullerenes, and their derivatives. The work examines their ability to inhibit oxidation processes of various compounds, including polymers and lipids, through interaction with free radicals. Analysis of the literature data shows that in some model systems, fullerenes exhibit lower inhibitory activity compared to traditional antioxidants such as phenolic compounds or vitamin E. However, in processes of thermooxidative degradation of polymers and lipid peroxidation, they demonstrate exceptional thermal stability and high antioxidant activity. Due to these properties, fullerenes have significant potential for applications in polymeric materials and biomedicine.

Keywords: fullerenes C₆₀, C₇₀; fullerene derivatives; oxidation inhibitors; free radicals; thermooxidative degradation; fullerenols; inhibition mechanism

DOI: 10.15643/swipc-2025-14

Необычный синтез катион-анионного комплекса кобальта на основе 1-[*N,N*-(диметиламино)метил]нафтола-2 и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Э. М. Галимова, Е. С. Мещерякова, В. Р. Ахметова*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: vnirara@mail.ru

Предложен новый способ получения катион-анионного комплекса кобальта(II) с кватернизированным 1-[*N,N*-диметиламино)метил]нафтольным лигандом реакцией 1-[*N,N*-диметиламино)метил]нафтола-2 с $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в системе хлороформ-метанол, в которой *in situ* генерируется хлористый водород. Показано, что под действием HCl происходят две реакции: кватернизация аминогрупп в лигандах и образование тетрахлокобальтата $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ из соли $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В результате ион кобальта связывается с двумя молекулами лиганда с образованием новых *цис*-связей у атома кобальта «ОН-Cl-Co(Cl₂)-Cl-HN». Строение нового комплекса доказано методом РСА.

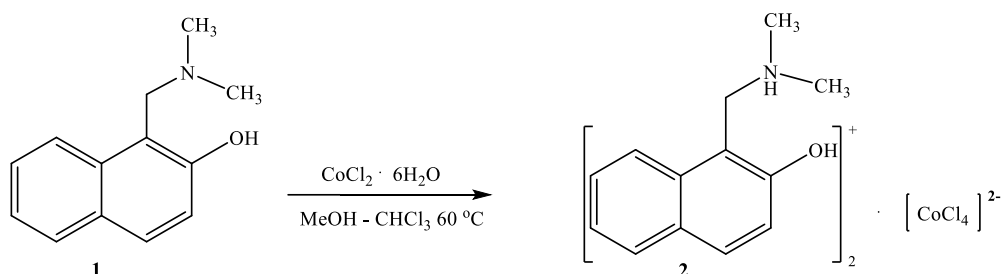
Ключевые слова: 1-[*N,N*-диметиламино)метил]нафтол-2; хлорид кобальта(II); катион-анионные комплексы; тетрахлоридокобальтатный комплекс; РСА

В настоящее время металлсодержащие соединения играют важную роль во многих отраслях индустрии. Анионные комплексы кобальта используются как эффективные катализаторы в химической и нефтяной промышленности, а также благодаря яркому окрасу их применяют в качестве пигментов для красок, стекла и керамики [1,2]. В медицинских целях применяют комплексы Co в составе витамина B12 для поддержания работы нервной системы и кроветворения, также в радиотерапии, используя изотопы кобальта, например, кобальт-60, в лучевой терапии для лечения рака [3,4]. Кроме того, некоторые комплексы Co применяются как

антидоты для выведения из организма токсичных металлов и радиоактивных изотопов.

Ранее нами были получены катион-анионные комплексы платины и палладия с 1-[(*N,N*-диметиламино)метил]нафтольным лигандом [5-7]. Для полученных соединений проявилась выраженная противоопухолевая активность. В продолжении изучения комплексобразования аминафтолов в катион-анионные аддукты, в настоящей работе изучена реакция 1-[(*N,N*-диметиламино)метил]нафтола-2 с $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в системе хлороформ-метанол. В ходе исследования нами получен целевой продукт при температуре 60 °С (Схема 1).

Схема 1



Обычно анионные комплексы кобальта(II) получают из розовых растворов CoCl_2 реакцией с HCl с образованием синих растворов, содержащих ионы H^+ и тетрахлоридокобальтата $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ [8]. Имеется пример синтеза пиридиний тетрахлорокобальтата в этаноле при комнатной температуре на основе пиридиний бромида и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученные комплексы были в виде ионных жидкостей и успешно оценены в качестве катализаторов аминотилирования ароматических соединений [2].

Нами впервые получены тетрахлоридокобальтат 1H-1-[(*N,N*-диметиламино)метил]нафтола-2 в системе CHCl_3 -MeOH. Очевидно в условиях реакции между 1-[(*N,N*-диметиламино)метил]нафтолом-2 (**1**) и солью хлорида кобальта (II) гексагидрата (см. Схему 1) в смеси растворителей хлороформ - метанол в соотношении 1:1 генерируется *in situ* хлористый водород, который участвует в образовании аниона тетрахлоридокобальтата и кватернизованного по аминогруппе лиганда **1**. В результате получен необычным способом водорастворимый комплекс **2** синего цвета.

Структура катион-анионного комплекса **2** доказана методом РСА (Рисунок 1). Для соединения **2** помимо ионного связывания N-кватернизированных лигандов с анионом CoCl_4^{2-} $-\text{OH}\cdots\text{Co}(\text{Cl})_2\cdots\text{Cl}\cdots\text{HN}^+$ наблюдаются дополнительно стыковки посредством водородных связей.

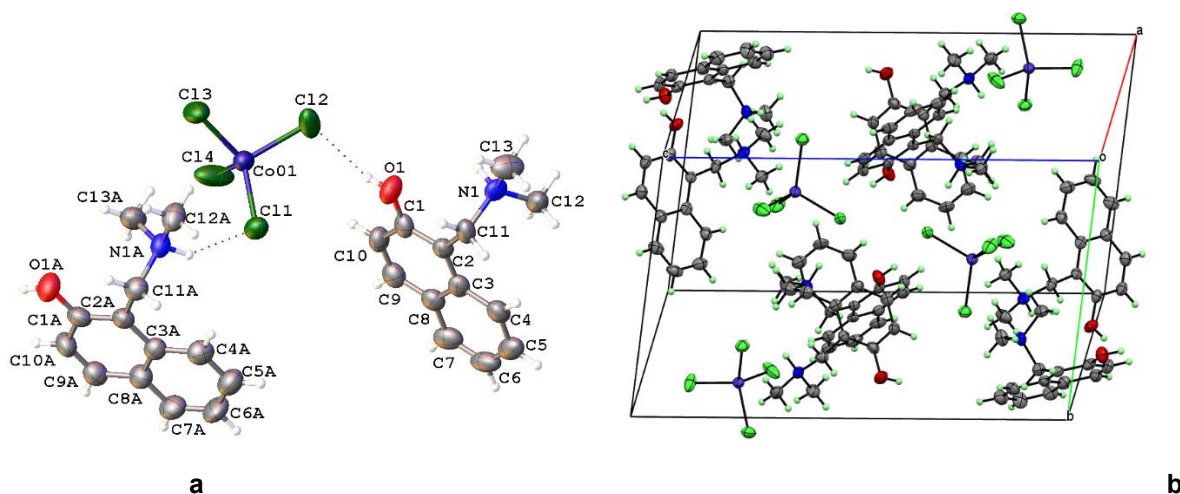


Рисунок 1 – Молекулярная структура катион-анионного комплекса **2** (a). Фрагмент кристаллической упаковки (b). Неводородные атомы представлены эллипсоидами тепловых колебаний ($p=50\%$)

Кристаллы **2** имеют моноклинную кристаллическую решетку, пространственная группа $P2_1/c$ ($Z=4$, $Z'=1$). Независимая часть элементарной ячейки указанных кристаллов содержит два 1-[(диметиламино)метил]нафталин-2-оловых катиона и один анион тетрахлоридокобальтата. Длины C–N связей принимают значения в диапазоне от 1.474 до 1.516 Å. Связи C1=O1 и C1a=O1a в молекулах 1-[(диметиламино)метил]нафталин-2-ола составляют 1.3667(7) и 1.367(7) Å соответственно. Атомы азота N1 и N1a имеют пирамидальную конформацию. Сумма углов при N1 и N1a атомах равна 333.65 и 333.72 Å соответственно. За счет включения в кристаллическую решетку молекул тетрахлоридокобальтата формируются многочисленные межмолекулярные взаимодействия с участием атомов хлора среди которых C–H...Cl, N1–N1⁺...Cl1 и O–H...Cl. CCDC 2502875 содержит дополнительные кристаллографические данные для соединения **2**. Эти данные можно получить бесплатно в Кембриджском центре кристаллографических данных по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/getstructures.

Таким образом, нами впервые получен новый катион-анионный комплекс кобальта с 1-Н,1-[N,N-(диметиламино)метил]нафтолом-2, перспективный в качестве

катализаторов в реакциях аминометилирования ароматических соединений. Методом РСА показано, что при комплексообразовании формируются новые *цис*-связи у атома Со «ОН-Cl-Co(Cl₂)-Cl-HN».

Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования РФ FMRS-2025-0041, FMRS-2025-0037.

Результаты получены на уникальном оборудовании в Центре коллективного пользования «Агидель» (Уфимский федеральный исследовательский центр РАН).

Литература

1. Chinnappan A., La D., Kim H. Ionic liquid (tetrachlorocobaltate(II) anion with a dicationic counterion) catalyzed *N*-Boc protection of amines // RSC Adv. 2013. 3. P. 13324–13328.
2. Chinnappan A., Jadhav A.H., Chung W.-J., Kim H. Synthesis of 1-amidoalkyl 2-naphthols using ionic liquid with metal complex as an efficient and reusable catalyst under solvent free conditions // Journal of Molecular Liquids. 2015. Vol. 212. P. 413–417.
3. Lutsenko I.A., Vologzhanina A.V., Kayukova L.A., Yergalieva E.M., Koshenskova K.A., Bekker O.B., Dorovatovskii P.V., Eremenko I.L. Mixed-valence hexanuclear Co(II,III) complex with amidoxime: synthesis, structure, and *in vitro* biological activity against the non-pathogenic strain of *Mycolicibacterium smegmatis* // Rus. Chem. Bull. 2022. Vol. 71, №10. P. 2172–2178.
4. Samoilenko E.A., Koshenskova K.A., Selitskaya O.V., Razvorotneva L.S., Dolgushin F. M., Bekker O. B., Shender V.O., Eremenko I.L., Lutsenko I.A. Antiphytopathogenic and anticancer activity of CuII and CoII furancarboxylate complexes // Rus. Chem. Bull. 2025. Vol. 74, № 6. P. 1847–1855.
5. Akhmetova V.R., Bikbulatova E.M., Mescheryakova E.S., Gil'manova E.N., Dzhemileva L.U., D'yakonov V.A. Synthesis, crystal structure, and *in vitro* evaluation of the anticancer activity of new Pt(Pd) complexes with 1-[(dimethylamino)methyl]-2-naphthol ligand // Metallomics. 2021. Vol.13. mfab063.
6. Галимова Э.М., Ахмадиев Н.С., Ахметова В.Р. Медь-оксазиновые комплексы: дизайн, синтез и *in vitro* фармакологический скрининг // Материалы третьей Всероссийской школы-конференции по медицинской химии для молодых ученых с международным участием. Сборник материалов. 23–27 июня 2025. Уфа, 2025. С. 64.
7. Галимова Э. М., Ахметова В. Р. Дизайн металлосодержащих цитостатиков на основе нафтола-2 и хинолинола-6 // Научные труды Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН. 2025. Т. 3, №1. С. 13-17.

8. https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D0%BA%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D1%8B_%D0%BA%D0%BE%D0%B1%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%B0. Доступ 13.10.2025.

An unusual synthesis of a cation-anionic cobalt complex based on 1-[(*N,N*-dimethylamino)methyl]naphthol-2 and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

E. M. Galimova, E. S. Meshcheryakova, V. R. Akhmetova*

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: vnirara@mail.ru

A new method for preparing a cation-anionic cobalt(II) complex with a quaternized 1-[(*N,N*-dimethylamino)methyl]naphthol ligand is proposed. This method involves the reaction of 1-[(*N,N*-dimethylamino)methyl]naphthol-2 with $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a chloroform-methanol system, in which hydrogen chloride is generated *in situ*. It is shown that two reactions occur under the action of HCl: quaternization of the amino groups in the ligands and the formation of tetrachlorocobaltate $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ from the $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salt. As a result, the cobalt ion binds to two ligand molecules, forming new *cis* bonds at the cobalt atom: "OH-Cl-Co(Cl₂)-Cl-HN." The structure of the new complex was proven by X-ray diffraction.

Keywords: 1-[(*N,N*-dimethylamino)methyl]-naphthol; cobalt(II) chloride; cation-anionic complexes; tetrachloridocobaltate complex; X-ray diffraction

DOI: 10.15643/swipс-2025-15

Однопузырьковая сонолюминесценция алканов в воде

Б. М. Гареев*, И. О. Панфилов, З. С. Муслимов, Г. Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: gareev-bulat@yandex.ru

Получены и исследованы спектры однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движущегося пузырька для эмульсий гексана и додекана, а также коллоидных суспензий наночастиц твердых n-алканов $C_{19}H_{40}$ – $C_{24}H_{50}$, в воде. Нестойкие эмульсии жидких алканов, не смешиваемых с водой, возникают во время действия ультразвука на воду с добавкой алкана. Микроэмульсионные капли алканов попадают при инициируемых ультразвуком движениях внутрь движущегося пузырька, где разлагаются в периодически возникающей неравновесной плазме, образуя фрагментарные продукты, в частности, электронновозбужденные радикалы C_2 , излучающие свет. Эти сонохимические превращения характерны и для наночастиц суспензий твердых алканов, также проникающих в плазмообразующий пузырек. Суспензии наночастиц алканов с размерами менее 50 нм были приготовлены заранее методом ультразвукового диспергирования в многопузырьковом режиме порошков алканов в воде. Средние размеры наночастиц полученных суспензий составили от 18 до 37 нм. В спектрах пузырьковой сонолюминесценции всех описанных эмульсий и суспензий зарегистрированы полосы Свана (C_2) с максимумами 438, 474, 516 и 564 нм. Для ряда сонолизируемых алканов установлено перераспределение интенсивностей полос свечения при 478 и 516 нм при изменениях состава алканов, обусловленное изменением колебательной температуры T_r радикалов C_2 в неравновесной пузырьковой плазме. Определена T_r в случае сонолиза эмульсий гексана (5300 К), додекана (4300 К), и суспензий наночастиц нонадекана (4100 К), эйкозана (4750 К), гениекозана (5050 К) в воде. Обсуждены причины возникновения различий найденных значений T_r .

Ключевые слова: водные эмульсии и суспензии; n-алканы; однопузырьковая сонолюминесценция; полосы C_2 ; колебательная температура

Однопузырьковая сонолюминесценция (ОПСЛ) – это свечение в жидкостях, обусловленное периодическим сжатием и испусканием света неподвижным одиночным пузырьком в центре сосуда-резонатора под действием акустических колебаний в стоячей ультразвуковой волне с частотой более десятков тысяч Герц [1-3]. При этом можно наблюдать и свечение пузырька, движущегося по ломаной траектории около центра резонатора. Данная разновидность индуцируемого ультразвуком свечения получила название ОПСЛ в режиме движения (ОПСЛ-РД) пузырька [4,5]. В неподвижный пульсирующий пузырек из окружающей жидкости испаряются молекулы растворителя, растворенных в нем газов и некоторых летучих веществ, например, легких углеводородов или карбонильных комплексов металлов. Все эти компоненты газового содержимого пузырька в конце циклов его сжатия разогреваются до 10^4 К и более, разлагаются и ионизируются при столкновениях, образуя неравновесную плазму [6,7]. Испускание света пузырьковой плазмой, спектрально наблюдаемое в виде характеристических полос или линий молекулярных, радикальных, атомарных и ионных компонентов этой плазмы на фоне широкополосного (от УФ до ИК области спектра) бесструктурного континуума и есть ОПСЛ, которую можно использовать для спектральной идентификации летучих компонент растворов. При ОПСЛ-РД, наряду с плазменными спектральными линиями, обусловленными, как и при ОПСЛ, испарением в пузырек легколетучих веществ, наблюдаются и линии, обусловленные попаданием в пузырек нелетучих веществ, таких как неорганические соли металлов [8,9]. Их проникновение в пузырек возникает вследствие сильной деформации сферической поверхности интенсивно движущегося пузырька, приводящей к инжекции микро- и наночастиц раствора в его горячий газовый объем [9]. Таким образом, ОПСЛ-РД расширяет круг веществ, спектрально регистрируемых при сонолизе. Недавно показано, что при ОПСЛ-РД возможна регистрация спектральных линий не только нелетучих растворимых веществ, но и веществ, образующих нерастворимые наночастицы коллоидных суспензий, или входящих в состав таких наночастиц [10,11]. Наночастицы до 50 нм могут проникать в движущийся пузырек совместно с наночастицами и обуславливать появление плазменных линий компонент этих наночастиц в спектре ОПСЛ-РД коллоидных суспензий. На основании этих работ предложена новая методика спектрального

сонолюминесцентного анализа металлов в коллоидных суспензиях [12]. Недавно показано, что в движущийся пузырек попадают не только наночастицы суспензий, но и эмульсионные нанок капли жидких веществ, не смешивающихся с основной жидкостью сонолизующей эмульсии, и это дает возможность регистрации спектров сонолюминесценции и проведения спектрального анализа подобных веществ, в частности компонент бензинов, загрязняющих воду [13].

Одним из основных компонентов бензинов являются алкановые углеводороды C_nH_{2n} . К настоящему времени известно о регистрации в спектрах сонолюминесценции полос Свана (C_2), возникающих при сонолизе молекул алканов, только для случаев додекана (сонолиз непосредственно жидкого $C_{12}H_{26}$ [14]) и гексана (сонолиз воды с добавкой C_6H_{14} [13]). Сведения о регистрации полос C_2 , обусловленных сонолизом других алканов, в литературе отсутствуют.

Данная работа посвящена исследованию однопузырьковой сонолюминесценции эмульсий и коллоидных суспензий наночастиц, ряда алкановых углеводородов в воде, возможной регистрации характеристических полос C_2 для этих алканов, решению одной из задач спектрального анализа – определению колебательной температуры C_2 в неравновесной плазме пузырька, сонолизующего под действием ультразвука жидкости, эмульсии и суспензии.

В работе использовали бидистиллированную воду, растворители гексан «хч», додекан «хч», твердые кристаллы $C_{19}H_{40}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{21}H_{44}$, $C_{22}H_{46}$, $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$ марки «хч».

Нестойкие водные эмульсии алканов получали в заполненном водой, с добавками по 0.5 мкл гексана или додекана, сферическом стеклянном резонаторе для сонолиза и ОПСЛ, объемом 100 мл, во время действия ультразвука. Суспензии наночастиц кристаллов $C_{19}H_{40}$ – $C_{24}H_{50}$ готовили путем добавления 0.1 г кристаллов в 20 мл воды, которую подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 часов на диспергаторе УЗДН-2Т (частота ультразвука 22 кГц, мощность 30 Вт) с погружным титановым волноводом. Последующим фильтрованием мембранным фильтром МФАС-1Б выделяли конечные фракции суспензий с наночастицами размерами менее 50 нм. Полученные фракции суспензий доводили до 100 мл добавлением воды и переносили в резонатор для ОПСЛ. Распределение наночастиц по размерам в этих фракциях суспензий определяли методом спектроскопии кросс-корреляции фотонов на приборе Nanophox Symphatec GmbH.

ОПСЛ неподвижного пузырька и ОПСЛ-РД эмульсий и суспензий генерировалась в резонаторе, работающем в режиме левитации светящегося пузырька в центральной пучности стоячей волны на частоте около 27 кГц, подробно описанном в работах [10-12]. Спектры ОПСЛ и ОПСЛ-РД с разрешением 15 нм регистрировали при помощи спектрофлуориметра Aminco-Bowman J4-8202. Спектры в области люминесценции S_2 исправлены на спектральную чувствительность регистрирующей системы. Спектры поглощения регистрировали спектрофотометром Shimadzu UV 1800. Свет от пузырька к спектрофлуориметру подводился кварцевым световодом диаметром 0.2 мм, входной торец которого располагался на расстоянии 5 мм от пузырька. Все суспензии и растворы были подготовлены для регистрации спектров сонолюминесценции путем вакуумирования (0.01 Торр, 30 мин) для удаления растворенных газов. Во время записи спектров температуру поддерживали около 0 °С обдуванием колбы резонатора парами жидкого азота.

Нерастворимые в воде алканы, такие как гексан, или додекан, при пульсирующем, но трансляционно неподвижном пузырьке, не попадают в его полость, и не оказывают заметного влияния на широкую бесструктурную полосу континуума, наблюдаемого при сонолизе воды без каких-либо добавок (Рисунок 1, спектр 1). Но для движущегося пузырька, вследствие попадания в пузырек микроэмульсионных капель алканов, в спектрах свечения заметно появление на фоне континуума воды характерных полос Свана с максимумами 438, 474, 516 и 565 нм, соответствующими $d^3P_g - a^3P_u$ переходам S_2 [14]. При сонолизе додекана интенсивность данных полос оказалась выше по сравнению с сонолизом гексана (Рисунок 1 б).

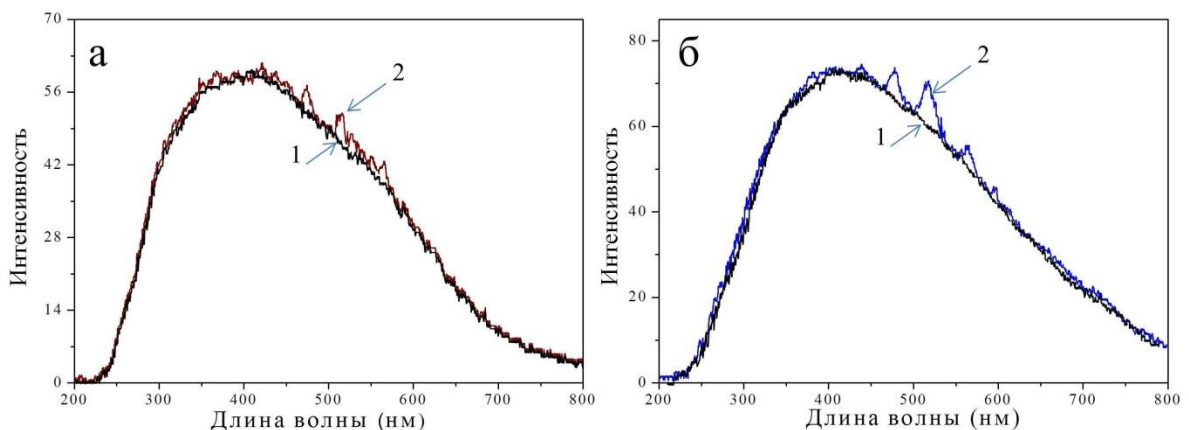


Рисунок 1 – Спектры ОПСЛ (1) и ОПСЛ-РД (2) воды с добавками: а – гексана, б – додекана

В обоих случаях наиболее интенсивны полосы при 516 и 474 нм, соответствующие колебательным переходам $\Delta v = 0$ и $+1$. По распределению интенсивностей этих пиков можно определить колебательную температуру T_r радикалов C_2 в плазме пузырька по методике [15]. Так, на рисунке 2 приведены полосы свечения при 474 нм и 516 нм для эмульсий гексана и додекана в воде за вычетом фона континуума воды. Сравнивая эти экспериментально полученные спектры с расчетными по [15] температурно зависимыми спектрами, определили T_r в случае сонолиза гексана (5300 К) и додекана (4300 К).

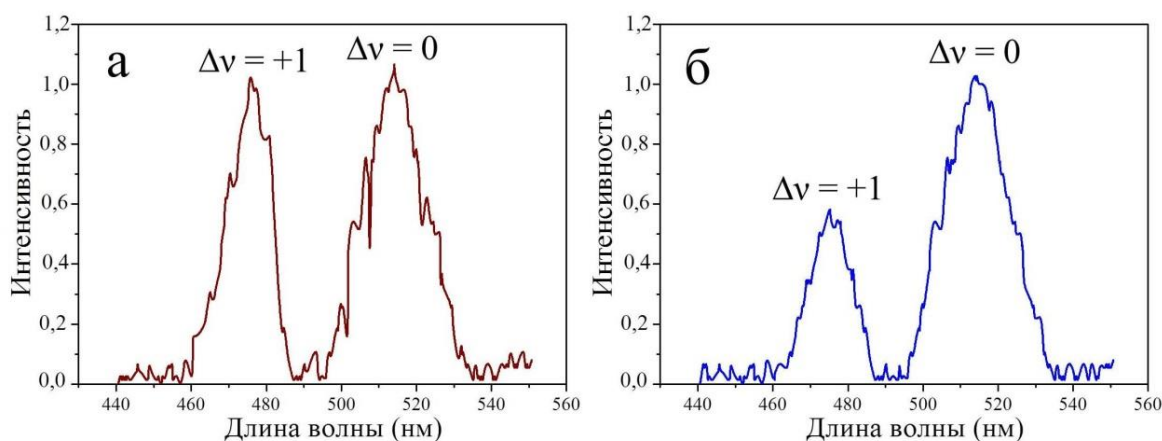


Рисунок 2 – Спектры ОПСЛ-РД для полос C_2 при 474 и 516 нм за вычетом фона континуума воды для эмульсий: а - гексана, б – додекана

Другие изученные алканы, такие как нонадекан, эйкозан, генийкозан, докозан, трикозан и тетракозан представляют собой молекулярные кристаллы. Для вовлечения их в сонохимические пузырьковые реакции вначале необходимо получить водные суспензии наночастиц кристаллов размерами менее 50 нм, как было описано выше.

На рисунке 3 приведены распределения полученных наночастиц алканов в конечных фракциях водных суспензий по размерам. Как можно видеть, с увеличением длины цепи молекул от нонадекана до тетракозана, средние размеры наночастиц увеличиваются от 18 до 37 нм, с постепенным уменьшением общей массы и количества наночастиц.

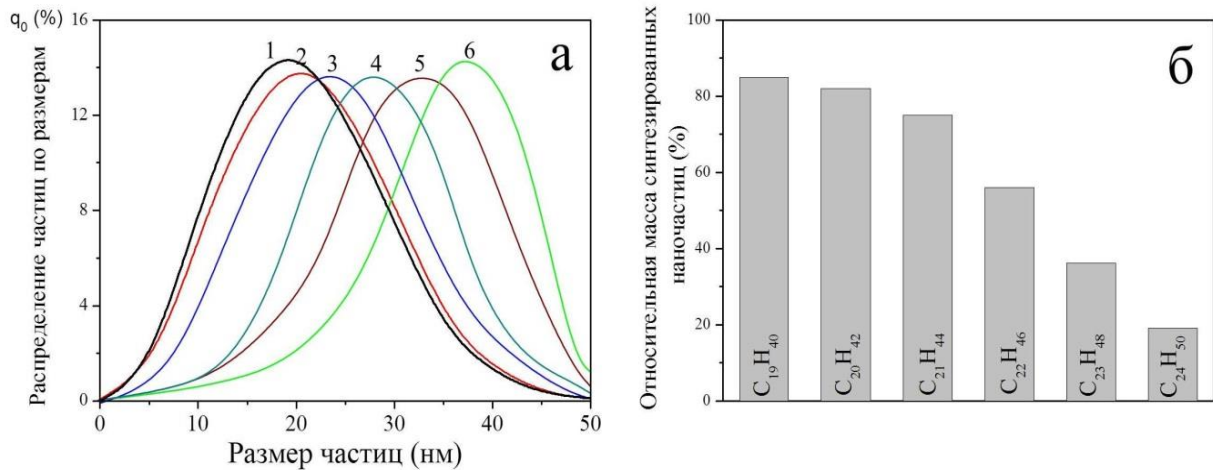


Рисунок 3 – а – распределение наночастиц по размерам в водных коллоидных суспензиях: 1 – нонанадекана, 2 – эйкозана, 3 – гениекозана, 4 – докозана, 5 – трикозана, 6 – тетракозана; б – процентное массовое содержание наночастиц в коллоидной суспензии относительно исходной массы кристаллов алкана

Полученные суспензии не обладают заметным поглощением света в кювете $l = 1$ см в видимой области спектра (Рисунок 4, кривые 2), лишь в ультрафиолетовой области заметен край слабого поглощения при 200-235 нм. Для всех суспензий было найдено присутствие полос Свана в спектрах ОПСЛ-РД. Однако в случае суспензий докозана, трикозана и тетракозана интенсивность этих полос была слишком низкой для возможности количественной оценки по ним T_r . Для наиболее малоразмерных и узко распределенных по размерам суспензий наночастиц нонадекана, эйкозана и гениекозана измерения T_r были осуществлены. Так, на рисунке 4 приведены спектры ОРСЛ-РД для суспензий наночастиц этих алканов.

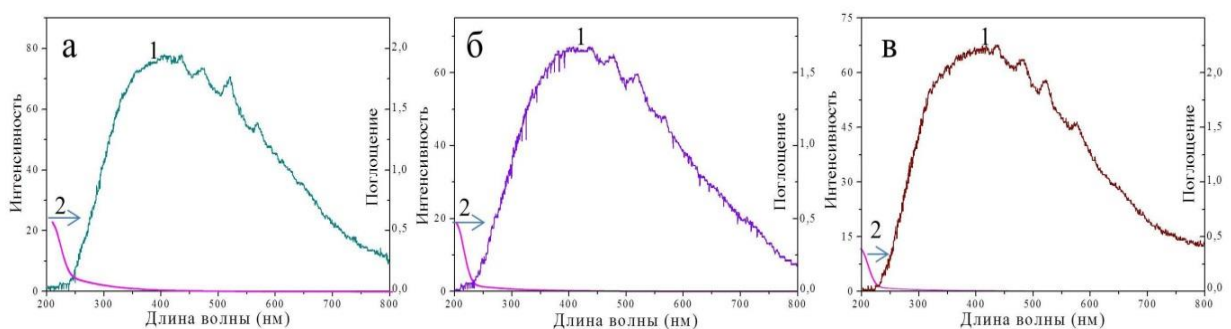


Рисунок 4 – Спектры ОПСЛ-РД (1) суспензий наночастиц в воде: а – нонадекан, б – эйкозан, в – гениекозан; спектры поглощения (2)

После вычитания из экспериментальных спектров континуума свечения воды отчетливо прослеживается перераспределение интенсивностей для полос S_2 при 474 и 516 нм (Рисунок 5). Найденные анализом этих спектров по [15] температуры S_2 составили: 4100 К для нонадекана, 4750 К для эйкозана, 5050 К для генейкозана. Видно, что с уменьшением общей массы алканов, присутствующих в суспензии (см. Рисунок 2), а, следовательно, и массы наночастиц, проникающих в пузырек, T_r растет.

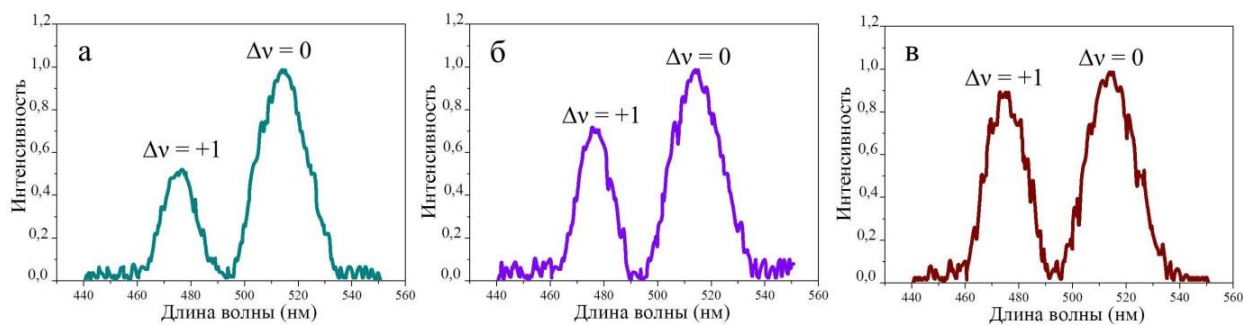


Рисунок 5 – Спектры ОПСЛ-РД суспензии наночастиц в воде для полос S_2 за вычетом континуума воды: а – нонадекан, б – эйкозан, в – генейкозан

По-видимому, потенциальная энергия сжатия пузырьков при колебаниях, расходуемая в конечном итоге на повышение температуры его содержимого, в том числе и на T_r частиц S_2 , распределяется по этим частицам пропорционально количеству и массе добавляемого содержимого: чем больше эта масса, тем меньше энергии и увеличения T_r приходится на каждую частицу.

Таким образом, впервые (кроме гексана) получены и изучены спектры однопузырьковой сонолюминесценции эмульсий жидких гексана и додекана, и коллоидных суспензий наночастиц твердых нонадекана, эйкозана, генейкозана, докозана, трикозана, тетракозана, в воде. Определены размеры наночастиц водных суспензий. Для всех алканов установлено присутствие в спектрах сонолюминесценции полос Свана, тем самым доказано образование при сонолизе алканов промежуточных радикальных продуктов – S_2 . Методом сонолюминесцентной спектроскопии определены колебательные температуры S_2 в неравновесной пузырьковой плазме для пяти подвергнутых сонолизу алканов: от 4100 до 5300 К. Установлено, что с увеличением длины цепи изученных твердых алканов средние размеры их наночастиц увеличиваются, масса и количество наночастиц в суспензиях уменьшается, а T_r радикалов S_2 растет.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FMRS-2025-0025).

Литература

1. Gaitan D. F., Crum C. C., Churh C. C., Roy R. A. Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble // *J. Acoust. Soc. Am.* 1992. Vol. 78. P. 3166–3183.
2. Brenner M., Hilgenfeldt S., Lohse D. Single-Bubble sonoluminescence // *Rev. Mod. Phys.* 2002. Vol. 74, № 2. P. 425–484.
3. Маргулис М. А. Сонолюминесценция // *Успехи физических наук.* 2000. Т. 170, № 3. С. 263–287.
4. Didenko Y., McNamara W. B. III, Suslick K. S. Molecular emission from single-bubble sonoluminescence // *Nature.* 2000. Vol. 407. P. 877–879.
5. Шарипов Г. Л., Абдрахманов А. М., Гареев Б. М. Люминесценция ионов Tb^{3+} и Gd^{3+} при сонолизе в режиме движущегося одиночного пузырька в водных растворах $TbCl_3$ и $GdCl_3$ // *Журнал технической физики.* 2013. Т. 83, № 2. С. 107–110.
6. Flannigan D. J., Suslick K. S. Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation // *Nature.* 2005. Vol. 434. P. 52–55.
7. Nikitenko S. I. Plasma formation during acoustic cavitation: toward a new paradigm for sonochemistry // *Adv. Phys. Chem.* 2014. (1). 173878.
8. Flannigan D. J., Suslick K. S. Emission from electronically excited metal atoms during single-bubble sonoluminescence // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 99. P. 134301.
9. Xu H., Eddingsaas N. C., Suslick K. S. Spatial separation of cavitating bubble populations: the nanodroplet Injection model // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 6060–6061.
10. Sharipov G. L., Gareev B. M., Abdrakhmanov A. M. Spectroscopic measurement of electronic temperature in the bubbles during single- and multibubble sonoluminescence of metal carbonyl solutions and nanodispersed suspensions // *Ultrasonics Sonochemistry.* 2019. Vol. 51. P. 178–181.
11. Sharipov G. L., Abdrakhmanov A. M., Gareev B. M., Tukhbatullin A. A. Porous SiO_2 nanoparticles containing ruthenium or sulfur compounds: sonochemical producing and sonoluminescence in aqueous suspensions // *Ultrasonics Sonochemistry.* 2020. Vol. 61. P. 104842.
12. Gareev B. M., Abdrakhmanov A. M., Sharipov G. L. Single-bubble sonoluminescence of colloidal suspensions as a new technique for sonoluminescent spectroscopic analysis // *Applied Spectroscopy.* 2022. Vol. 76, № 11. P. 1375–1380.
13. Gareev B. M., Panova N. A., Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L. About the sonoluminescent spectral portrait of gasoline water pollution // *Ultrasonics Sonochemistry.* 2024. Vol. 107. P. 106916.
14. Flint E. B., Suslick K. S. Sonoluminescence from nonaqueous liquids: emission from small molecules // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. Vol. 111. P. 6987–6992.
15. Didenko Y. T., McNamara W. B. III, Suslick K. S. Temperature of multibubble sonoluminescence in water // *J. Phys. Chem. A.* 1999. Vol. 103. P. 10783–10788.

Single-bubble sonoluminescence of alkanes in water

B. M. Gareev*, I. O. Panfilov, Z. S. Muslimov, G. L. Sharipov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: gareev-bulat@yandex.ru

Single-bubble sonoluminescence spectra in the moving bubble mode were obtained and studied for hexane and dodecane emulsions, as well as colloidal suspensions of nanoparticles of solid n-alkanes $C_{19}H_{40}$ – $C_{24}H_{50}$, in water. Unstable emulsions of liquid alkanes, immiscible with water, are formed by the action of ultrasound on water containing an alkane. Microemulsion droplets of alkanes enter the moving bubble during ultrasound-induced motion, where they decompose in the periodically generated nonequilibrium plasma, forming fragmented products, in particular, light-emitting electronically excited C_2 radicals. These sonochemical transformations are also characteristic of nanoparticles of solid alkane suspensions, which also penetrate the plasma-forming bubble. Suspensions of alkane nanoparticles smaller than 50 nm in size were prepared in advance using ultrasonic dispersion of alkane powders in water in a multibubble mode. The average nanoparticle sizes of the resulting suspensions ranged from 18 to 37 nm. The bubble sonoluminescence spectra of all the described emulsions and suspensions exhibited Swan bands (C_2) with maxima at 438, 474, 516, and 564 nm. For a number of sonolyzed alkanes, a redistribution of the luminescence band intensities at 478 and 516 nm was observed with changes in the alkane composition, caused by changes in the vibrational temperature T_r of C_2 radicals in the nonequilibrium bubble plasma. The T_r was determined in the case of sonolysis of emulsions of hexane (5300 K), dodecane (4300 K), and suspensions of nanoparticles of nonadecane (4100 K), eicosane (4750 K), and heneicosane (5050 K) in water. The reasons for the differences in the found T_r values are discussed.

Keywords: aqueous emulsions and suspensions; n-alkanes; single-bubble sonoluminescence; C_2 bands; vibrational temperature

DOI: 10.15643/swirc-2025-16

Синтез 1,2,3-триазиольных гликоконъюгатов карвона через клик-химию

Р. Р. Губайдуллин*, Л. В. Парфенова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141.

*E-mail: rinatg83@mail.ru

В работе осуществлен синтез новых 1,2,3-триазиольных гликоконъюгатов карвона с моно- и дисахаридами с помощью реакции Cu-катализируемого циклоприсоединения ацетиленов и азидов (CuAAC).

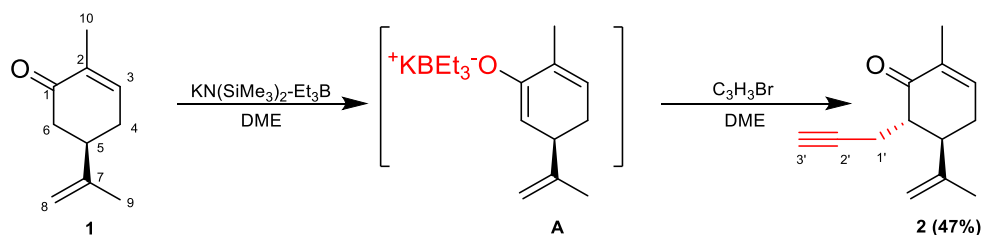
Ключевые слова: монотерпены; карвон; гликозиды; 1,2,3-триазолы; 1,3-диполярное циклоприсоединение

Природные молекулы представляют собой обширную библиотеку базовых структур, имеющих определённую биологическую активность в результате воздействия на специфические мишени как результат эволюции растительного и животного мира. Среди этих соединений особое место занимают терпены и терпеноиды – вторичные метаболиты растительного происхождения, которые служат ценным источником базовых структур для медицинской химии и демонстрируют выраженную биологическую активность. Карвон – монотерпеновый кетон, содержащийся в эфирных маслах ряда ароматических и лекарственных растений семейств *Lamiaceae* и *Asteraceae*. Наибольшее его содержание отмечается в маслах семян тмина, мяты и укропа. Интерес к карвону вызван известными сведениями о том, что он проявляет множество фармакологических свойств, таких как антибактериальные [1–7], противогрибковые [1,8–11], противопаразитарные [12–15], антиоксидантные [16–18], противовоспалительные [19–24] и противоопухолевые [25–34].

Хотя 1,2,3-триазольный фрагмент обычно отсутствует в природных соединениях, синтетические молекулы, содержащие 1,2,3-триазольные циклы, представляют собой широкий класс физиологически активных веществ, проявляющих различные виды биологической активности, например, антибактериальную, противоаллергическую, противовирусную, противогрибковую [35,36]. Поэтому поиск новых эффективных биологически активных соединений, содержащих в своей структуре 1,2,3-триазольный фрагмент, является важной задачей.

Ключевым этапом синтеза целевого производного **2** явилась реакция алкилирования карвона **1**. Для её проведения был получен енолятный комплекс карвона (**A**): обработка карвона **1** системой сильного основания $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ и триэтилбората (Et_3B) привела к региоселективному отщеплению протона у атома C(6) с образованием устойчивого енокситриэтилбората калия.

Схема 1 – Синтез пропинильного производного карвона



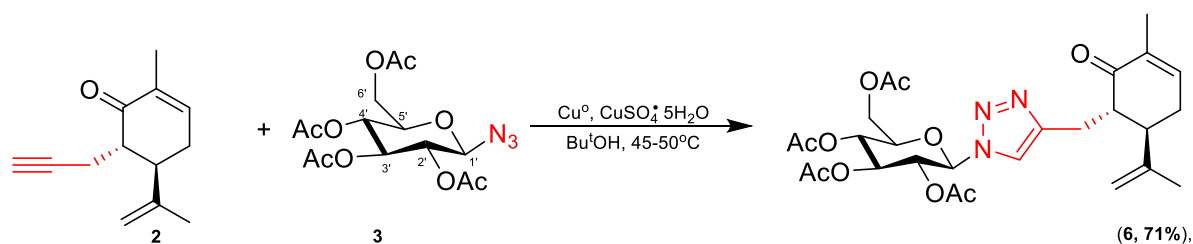
Данный енолят был вовлечен в реакцию алкилирования пропаргилбромидом, что позволило получить целевое алкильное производное **2** (выход 47 %) (Схема 1). Полученное C(6)-пропинильное производное карвона **2** использовали в качестве исходного соединения для конъюгации с азидами β -D-глюкопиранозидов.

Гликозилазид **3** был получен реакцией перацетилирования сахаров с триметилсилилазидом в присутствии SnCl_4 [37]. Соединения **4** и **5** получили обработкой гликозилазидов смесью $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{Et}_3\text{N}$ (5:2,5:1) [38]. Полученные соединения использовали в качестве синтетических блоков для получения новых триазольсвязанных производных карвона.

Синтез 1,2,3-триазольных гликоконъюгатов карвона **6-8** с моно- и дисахаридами осуществили на основе катализируемой $\text{Cu}(\text{I})$ реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к ацетиленам (CuAAC).

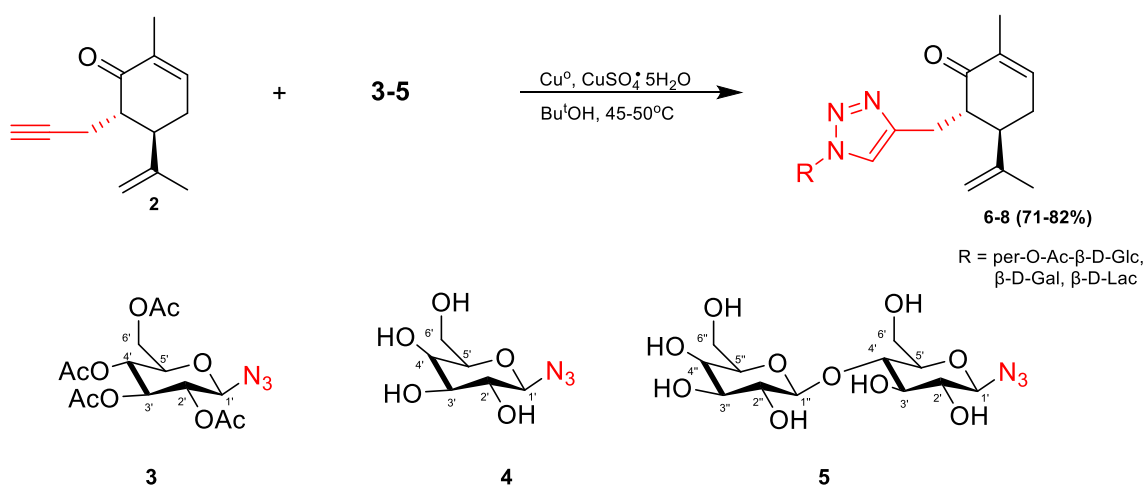
С целью изучения влияния природы растворителя и катализаторов на выход 1,2,3-триазиольных конъюгатов карвона **6-8**, а также разработки оптимальных условий проведения реакции исследовано взаимодействие пропинильного производного карвона **2** с азидом перацетилированной глюкозы **3** (Схема 2).

Схема 2 – Синтез 1,2,3-триазиольного конъюгата карвона **6**



Установлено, что реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения азиды **3** к ацетилену **2** проходит в ароматических (толуол, бензол) растворителях с выходом продукта **6** на уровне 48-52 %. В среде эфирных (ТГФ, глим) растворителей реакция протекает с выходом 35-38 %. Высокий выход целевого соединения **6** (71 %) был достигнут при проведении реакции в течение 20-24 ч в BuOH в присутствии порошка Cu и CuSO₄·5H₂O (Схема 3) [39]. Найденные условия были использованы для реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения различных моно- и дисахаров **3-5**, что позволило получить целевые соединения **6-8** с высоким выходом 71-82 % (Схема 3).

Схема 3 – Синтез 1,2,3-триазиольных конъюгатов карвона **6-8**



Структура полученных соединений была подтверждена с помощью 1D (^1H , ^{13}C) и 2D (HSQC, HMBC, COSY) ЯМР спектроскопии. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **6** кроме сигналов атомов карвонового остова наблюдались резонансные линии углеродных атомов перацетилированной глюкозы, а также два новых сигнала в области 121.2 и 147.3 м.д., которые были отнесены к углеродным атомам $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}\text{H}=\underline{\text{C}}-\text{N}$, соответственно, на основе двумерных экспериментов (HSQC, HMBC). Образование триазольных колец подтверждено появлением в спектрах ЯМР ^1H соединения **6** характеристического сигнала $\text{C}\text{H}=\text{C}-\text{N}$ в области 7.59 м.д.

Таким образом, в рамках настоящей работы был реализован синтез новых 1,2,3-триазолилсодержащих гликоконъюгатов на основе пропаргилового производного карвона с использованием реакции CuAAC-циклоприсоединения. Данная стратегия доказала свою надежность и эффективность для направленного синтеза новых гибридных молекул – гликоконъюгатов, сочетающих структуру терпеноида и углевода через 1,2,3-триазольное звено. Синтезированные соединения представляют интерес для последующих исследований в области медицинской химии и фармакологии в качестве потенциальных биологически активных соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FMRS-2025-0033.

Структурные исследования проведены в региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Moro I.J. et al. Evaluation of antimicrobial, cytotoxic and chemopreventive activities of carvone and its derivatives // Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences. 2018. Т. 53, № 4. С. 1–8.
2. Aggarwal K.K. et al. Antimicrobial activity profiles of the two enantiomers of limonene and carvone isolated from the oils of *Mentha spicata* and *Anethum sowa* // Flavour Fragr J. John Wiley & Sons, Ltd, 2002. Т. 17, № 1. С. 59–63.
3. Chan Y.W. et al. Plasma polymerized carvone as an antibacterial and biocompatible coating // Materials Science and Engineering: C. 2016. Т. 68. С. 861–871.
4. Demirci F. et al. Microbial Transformation of (-)-Carvone // Zeitschrift für Naturforschung C. 2004. Т. 59, № 5–6. С. 389–392.
5. Esfandyari-Manesh M. et al. Study of antimicrobial activity of anethole and carvone loaded PLGA nanoparticles // J Pharm Res. 2013. Т. 7, № 4. С. 290–295.

6. Mun S.-H. et al. In vitro anti-MRSA activity of carvone with gentamicin // *Exp Ther Med*. BK21 Plus Team, Professional Graduate School of Oriental Medicine, Wonkwang University, Iksan, Jeonbuk 570-749, Republic of Korea Department of Oriental Pharmacy, College of Pharmacy, Wonkwang Oriental Medicines Research Institute, Wonkwang University, Iksan, 2014. T. 7, № 4. C. 891–896.
7. Porfirio E.M. et al. In Vitro Antibacterial and Antibiofilm Activity of Lippia alba Essential Oil, Citral, and Carvone against *Staphylococcus aureus* // *The Scientific World Journal* / под ред. von Muhlen C. Hindawi, 2017. T. 2017. C. 1–7.
8. Morcia C., Malnati M., Terzi V. In vitro antifungal activity of terpinen-4-ol, eugenol, carvone, 1,8-cineole (eucalyptol) and thymol against mycotoxigenic plant pathogens // *Food Additives & Contaminants: Part A*. Taylor & Francis, 2011. T. 29, № 3. C. 1–8.
9. Mesa-Arango A.C. et al. Citral and carvone chemotypes from the essential oils of Colombian *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown: composition, cytotoxicity and antifungal activity // *Mem Inst Oswaldo Cruz*. 2009. T. 104, № 6. C. 878–884.
10. Giovana C.B. et al. Antifungal and cytotoxic activity of purified biocomponents as carvone, menthone, menthofuran and pulegone from *Mentha* spp. // *African Journal of Plant Science*. 2016. T. 10, № 10. C. 203–210.
11. Piras A. et al. Antifungal activity of essential oil from *Mentha spicata* L. and *Mentha pulegium* L. growing wild in Sardinia island (Italy) // *Nat Prod Res*. Taylor & Francis, 2021. T. 35, № 6. C. 993–999.
12. Pavela R. Acute toxicity and synergistic and antagonistic effects of the aromatic compounds of some essential oils against *Culex quinquefasciatus* Say larvae // *Parasitol Res*. 2015. T. 114, № 10. C. 3835–3853.
13. Katiki L. et al. Anthelmintic activity of anethole, carvone, carvacrol, thymol, linalool, limonene, eucalyptol, vanillin, cinnamaldehyde and eugenol in in vitro tests // *Planta Med*. 2014. T. 80, № 16. C. P1L14.
14. Lima T.C. et al. Larvicidal activity of *Mentha x villosa* Hudson essential oil, rotundifolone and derivatives // *Chemosphere*. 2014. T. 104. C. 37–43.
15. Bouyahya A. et al. Health Benefits and Pharmacological Properties of Carvone // *Biomolecules*. Switzerland, 2021. T. 11, № 12. C. 1803.
16. Galstyan A. et al. Synthesis of Carvone-Derived 1,2,3-Triazoles Study of Their Antioxidant Properties and Interaction with Bovine Serum Albumin // *Molecules*. 2018. T. 23, № 11. C. 2991.
17. Elmastaş M. et al. Antioxidant Activity of S-Carvone Isolated from Spearmint (*Mentha Spicata* L. Fam Lamiaceae) // *J Liq Chromatogr Relat Technol*. Taylor & Francis, 2006. T. 29, № 10. C. 1465–1475.
18. Sabir S.M., Singh D., Rocha J.B.T. In Vitro Antioxidant Activity of S-Carvone Isolated from *Zanthoxylum alatum* // *Pharm Chem J*. 2015. T. 49, № 3. C. 187–191.

19. Bouyahya A. et al. Anti-inflammatory and analgesic properties of Moroccan medicinal plants: Phytochemistry, in vitro and in vivo investigations, mechanism insights, clinical evidences and perspectives // *J Pharm Anal.* 2022. T. 12, № 1. C. 35–57.
20. da Rocha M.L. et al. Antinociceptive and anti-inflammatory effects of the monoterpene α,β -epoxy-carvone in mice // *J Nat Med.* 2013. T. 67, № 4. C. 743–749.
21. Marques T.H.C. et al. Cyane-carvone, a Synthetic Derivative of Carvone, Inhibits Inflammatory Response by Reducing Cytokine Production and Oxidative Stress and Shows Antinociceptive Effect in Mice // *Inflammation.* 2014. T. 37, № 3. C. 966–977.
22. Zhao M., Du J. Anti-inflammatory and protective effects of D-carvone on lipopolysaccharide (LPS)-induced acute lung injury in mice // *J King Saud Univ Sci.* 2020. T. 32, № 2. C. 1592–1596.
23. Sousa C. et al. Elucidation of the Mechanism Underlying the Anti-Inflammatory Properties of (S)-(+)-Carvone Identifies a Novel Class of Sirtuin-1 Activators in a Murine Macrophage Cell Line // *Biomedicines.* 2021. T. 9, № 7. C. 777.
24. Mogosan C. et al. A Comparative Analysis of the Chemical Composition, Anti-Inflammatory, and Antinociceptive Effects of the Essential Oils from Three Species of *Mentha* Cultivated in Romania // *Molecules.* 2017. T. 22, № 2. C. 263.
25. Balahbib A. et al. Health beneficial and pharmacological properties of p-cymene // *Food and Chemical Toxicology.* 2021. T. 153. C. 112259.
26. Bouyahya A. et al. Pharmacological properties and mechanism insights of Moroccan anticancer medicinal plants: What are the next steps? // *Ind Crops Prod.* 2020. T. 147. C. 112198.
27. El Hachlafi N. и др. Health Benefits and Pharmacological Properties of Hinokitiol // *Processes.* 2021. T. 9, № 9. C. 1680.
28. El Omari N. et al. Anticancer and Anti-Inflammatory Effects of Tomentosin: Cellular and Molecular Mechanisms // *Separations.* 2021. T. 8, № 11. C. 207.
29. El Omari N. et al. Anticancer mechanisms of phytochemical compounds: focusing on epigenetic targets // *Environmental Science and Pollution Research.* 2021. T. 28, № 35. C. 47869–47903.
30. Hachlafi N. EL et al. In Vitro and in Vivo Biological Investigations of Camphene and Its Mechanism Insights: A Review // *Food Reviews International.* Taylor & Francis, 2023. T. 39, № 4. C. 1799–1826.
31. El Omari N. et al. Natural Bioactive Compounds Targeting Epigenetic Pathways in Cancer: A Review on Alkaloids, Terpenoids, Quinones, and Isothiocyanates // *Nutrients.* 2021. T. 13, № 11. C. 3714.
32. Gopalakrishnan T. et al. Preventive effect of D-carvone during DMBA induced mouse skin tumorigenesis by modulating xenobiotic metabolism and induction of apoptotic events // *Biomedicine & Pharmacotherapy.* 2019. T. 111. C. 178–187.
33. Kang W. et al. Carvone Decreases Melanin Content by Inhibiting Melanoma Cell Proliferation via the Cyclic Adenosine Monophosphate (cAMP) Pathway // *Molecules.* 2020. T. 25, № 21. C. 5191.

34. Patel P.B., Thakkar V.R. L-Carvone Induces p53, Caspase 3 Mediated Apoptosis and Inhibits the Migration of Breast Cancer Cell Lines // *Nutr Cancer*. Routledge, 2014. T. 66, № 3. C. 453–462.
35. Vasilevsky S.F. et al. Rapid access to new bioconjugates of betulonic acid via click chemistry // *Bioorg Med Chem Lett*. 2011. T. 21, № 1. C. 62–65.
36. Vasilevsky S.F. et al. Efficient synthesis of the first betulonic acid–acetylene hybrids and their hepatoprotective and anti-inflammatory activity // *Bioorg Med Chem*. 2009. T. 17, № 14. C. 5164–5169.
37. Bianchi A., Bernardi A. Traceless Staudinger Ligation of Glycosyl Azides with Triaryl Phosphines: Stereoselective Synthesis of Glycosyl Amides // *J Org Chem*. American Chemical Society, 2006. T. 71, № 12. C. 4565–4577.
38. Kommera H. et al. In vitro anticancer studies of α - and β -d-glucopyranose betulin anomers // *Chem Biol Interact*. 2010. T. 185, № 2. C. 128–136.
39. Spivak A.Yu. et al. Effective synthesis of novel C(2)-propargyl derivatives of betulinic and ursolic acids and their conjugation with β -d-glucopyranoside azides via click chemistry // *Tetrahedron*. Elsevier Ltd, 2016. T. 72, № 9. C. 1249–1256.

Synthesis of 1,2,3-triazolyl glycoconjugates of carvone via click chemistry

R. R. Gubaidullin^{1*}, L. V. Parfenova¹

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*E-mail: rinatg83@mail.ru

This study reports the synthesis of new 1,2,3-triazolyl-containing glycoconjugates of carvone with mono- and disaccharides via the copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) reaction.

Keywords: monoterpenes; carvone; glycosides; 1,2,3-triazoles; 1,3-dipolar cycloaddition

DOI: 10.15643/swipс-2025-17

Экспресс-тест обнаружения хлорорганических соединений в нефтесодержащей жидкости

В. Н. Гусаков*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: GusakovVN@mail.ru

Разработан экспресс-тест качественного обнаружения хлорорганических соединений в нефти, водонефтяных смесях, эмульсиях, попутно добываемой воде. Проверка чувствительности индикаторного экспресс-теста в реальных нефтесодержащих жидкостях показала положительный результат, что достаточно для обнаружения органических хлорсодержащих соединений на уровне требований отраслевого Евразийского стандарта ТР ЕАЭС 045/2017 (6 мг/кг). Экспресс-тест качественного определения наличия хлорорганических соединений испытан для контроля 62 проб нефтесодержащей жидкости нефтедобывающего предприятия Урало-Поволжского региона.

Ключевые слова: хлорорганические соединения; индикаторная реакция; водонефтяные смеси

Введение. Литературные данные свидетельствуют о том, что появление ХОС в нефти может быть связано с образованием продуктов реакции соляной кислоты с углеводородными компонентами нефти и нефтепромысловыми реагентами, особенно при повышенных температурах, давлении и в присутствии природных катализаторов. Возможность увеличения ХОС во фракции НК-204 °С в результате контакта соляной кислоты с нефтью показана в работе [1]. Обработка фракции НК-204 °С соляной кислотой при различных температурах показала, что уже при 20 °С содержание ХОС увеличилось в 5,2 раза. При контактировании нефти и соляной кислоты возможно образование ХОС, а увеличение температуры приводит к повышению их концентрации с кратностью до 850 раз [2].

Определение содержания ХОС с использованием ГЖХ с ЭЗД, а также метода хромато-масс-спектрометрии позволили идентифицировать в нефтесодержащей добываемой жидкости ХОС: трихлорметан, дихлорметан, хлорпарафины (1-хлороктан, 1-хлортетрадекан), хлорсодержащие гетероатомные соединения (5-пентадециловый эфир-3-хлорвалериановой кислоты, 10-хлордецилэтиловый эфир фумаровой кислоты) [2].

Известные решения не применимы на нефтесодержащей жидкости [3] или калибруются по концентрации хлорид-ионов от 120 мг/дм³ и выше [4], что недостаточно для обнаружения органических хлорсодержащих соединений на уровне требований отраслевого Евразийского стандарта ТР ЕАЭС 045/2017.

После анализа текущей ситуации был создан и испытан индикаторный экспресс-тест обнаружения ХОС, адаптированный для оперативного полевого тестирования нефтесодержащей жидкости. Экспресс-тест позволяет оперативно выявлять на раннем этапе источники, в которых содержится повышенная концентрация ХОС, минимизировать риски загрязнения товарной нефти.

Цель работы: разработка и тестирование экспресс-теста обнаружения хлорорганических соединений в нефтесодержащей жидкости в промышленных условиях без использования специального аналитического оборудования.

Объекты исследования: нефть, жидкость освоения скважин, водонефтяные смеси и эмульсии, попутно-добываемая вода.

Методы исследования. Хлороформ и ряд других галогенсодержащих соединений можно обнаружить при помощи реакции Фудживара, которая основана на взаимодействии этих веществ с пиридином в присутствии щелочи. Например, при взаимодействии трихлорметана с пиридином и щелочью образуется окрашенный глутаконовый альдегид. При этой реакции вначале образуется соль пиридиния (Рисунок 1):

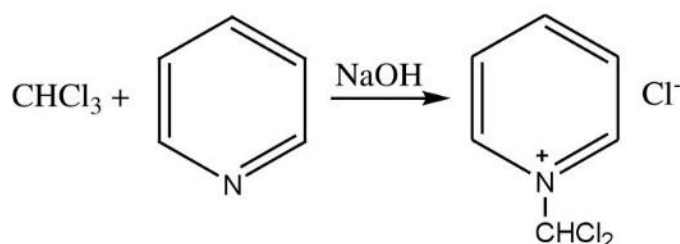


Рисунок 1 – Реакция пиридина с трихлорметаном

Под влиянием щелочи соль пиридиния превращается в хлорпроизводное (I), при гидролизе которого образуется глутаконовый альдегид (II), имеющий красную окраску (Рисунок 2):

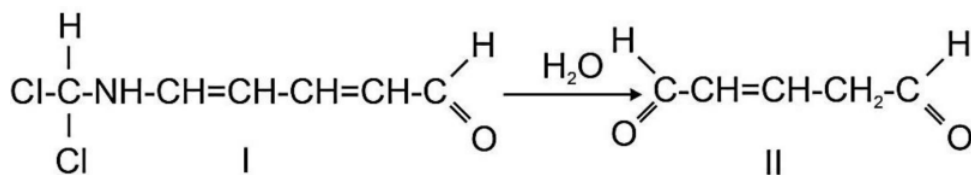


Рисунок 2 – Реакция образования глутаконового альдегида (II)

В зависимости от условий проведения качественной реакции индивидуальные хлорорганические соединения могут быть обнаружены на уровне расчетной чувствительности, указанной в таблице 1. Расчет чувствительности проведен на основании данных по молярному коэффициенту поглощения (E) продуктов индикаторной реакции [5] в максимуме пика поглощения $\lambda(\text{max})$.

Таблица 1 – Свойства продуктов индикаторной реакции индивидуальных ХОС

Хлорорганическое соединение	$E \times 10^{-3}$, дм ³ /(моль*см)	$\lambda(\text{max})$, нм	Чувствительность расчетная, мг/кг
Метилхлорид	31,4	365	Не более 1
Этилхлорид	8,37	365	Не более 1
Пропилхлорид	11,5	370	Не более 1
<i>n</i> -Бутилхлорид	8,86	365	Не более 1
<i>трет</i> -Бутилхлорид	5,97	365	Не более 1
Цетилхлорид	34,6	365	Не более 1
Бензилхлорид	52,8	375	Не более 1
Метиленхлорид	890	370	Не более 1
1,1-Дихлорэтан	5,51	365	Не более 1
1,2-Дихлорэтан	8,11	365	Не более 1
Трихлорметан	4,37	365	Не более 2
Тетрахлорметан	1,074	365	Не более 5
Трихлоруксусная кислота	3,08	365	Не более 5

Литературные данные показывают возможность обнаружения предлагаемым способом индивидуальных летучих хлорорганических соединений и их гомологов, присутствие которых установлено в водонефтяных смесях и добываемой жидкости [2], на уровне 1-5 мг/кг.

Результаты и обсуждение. Для достижения поставленной цели разработана индикаторная композиция «ИНДИКЛОР» (ТУ 20.59.52-001-68734587-2023) и процедура экспресс-теста определения наличия хлорорганических соединений в солевых растворах глушения, соляной кислоте, попутно-добываемой воде, отработанной соляной кислоте, нефтесодержащей жидкости, содержащей водную фазу.

Сущность: экспресс-тест основан на образовании окрашенного соединения при взаимодействии индикаторной композиции «ИНДИКЛОР» с хлорорганическими соединениями. Обнаружение хлорорганических соединений осуществляется следующей последовательностью операций.

Смешивают 3 ± 1 см³ пробы (нефть, водонефтяная смесь, водонефтяная эмульсия, попутная вода) и 12 ± 1 см³ дистиллированной воды. Перемешивают содержимое в течении 2 минут. Вводят 8-10 см³ водной части в стеклянный флакон с резиновой пробкой, в который предварительно помещено 4 см³ углеводородного алифатического растворителя. Перемешивают содержимое флакона, в течении 3 минут. Отбирают из флакона верхнюю углеводородную часть в объеме 3 ± 1 см³. Вводят углеводородную часть во флакон, содержащий смесь пиридина и раствора щелочи, прокалывая пробку флакона. Нагревают флакон до температуры не менее 50 °С, выдерживают не менее 10 минут. Визуально фиксируют окраску среднего слоя жидкости. При наличии в пробе хлорорганических соединений развивается розовое, светло-красное, оранжевое или красное окрашивание.

Лабораторная проверка экспресс-теста проведена на пробах нефтесодержащей жидкости нефтедобывающего предприятия Урало-Поволжского региона.

Проверка нижнего предела чувствительности экспресс-теста проведена на растворах трихлорметана в воде с солесодержанием 200 г/дм³ (по хлористому натрию) с концентрациями 2 - 5 - 20 - 50 мг/дм³. Результат экспресс-теста приведен на рисунке 3 а,б,в,г.

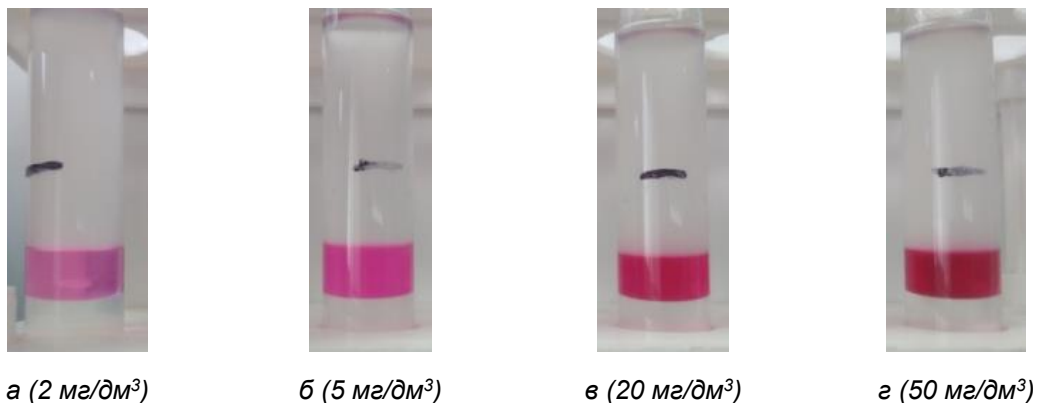


Рисунок 3 – Результаты экспресс-теста пробы с содержанием трихлорметана в воде в концентрациях (слева направо) 2-5-20-50 мг/дм³

Проверка чувствительности индикаторного экспресс-теста в реальной нефтесодержащей жидкости с дозировкой трихлорметана 1,58 мг/дм³ показала положительный результат.

Промысловая проверка экспресс-теста проведена на пункте приема и слива нефтесодержащей жидкости. С автовозов отобраны 58 проб. В одной из них обнаружено присутствие ХОС (Таблица 2, № 1). В 57 пробах экспресс-тестом ХОС не обнаружены.

18 проб отправлены в стационарную лабораторию для проведения анализа инструментальным методом. В одной нативной пробе установлено содержание ХОС в концентрации свыше 50 мг/кг. В 17 нативных пробах обнаружено отсутствие ХОС.

Три пробы водонефтяных жидкостей, в которых ХОС не обнаружены, использованы для приготовления искусственных смесей путем дозирования индивидуальных ХОС (Таблица 2, № 3, 4, 5). Три пробы водонефтяных жидкостей с добавкой смеси ХОС проверены экспресс-тестом. Результат экспресс-теста трех проб: «ХОС обнаружены» (Таблица 2, № 3, 4, 5).

Результат определения количественного содержания ХОС в стационарной лаборатории указан в таблице 2 (№ 3, 4, 5).

Таблица 2 – Результат определения содержания и обнаружения ХОС

№	Объект анализа	Результат определения ХОС в аналитической лаборатории*, мг/кг			Обнаружение экспресс-тестом
		Трихлор-метан	Тетрахлор-метан	Дихлорэтан	
1	Водонефтяная смесь (нативная) 1 проба	Более 50 (методом РФА)			Обнаружено
2	Водонефтяная смесь (нативная) 17 проб	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Не обнаружено
3	Водонефтяная смесь с добавкой смеси ХОС	1,1 ± 0,4	0,3 ± 0,1	Не обнаружено	Обнаружено
4	Водонефтяная смесь с добавкой смеси ХОС	2,7 ± 0,6	0,9 ± 0,2	1,6 ± 0,6	Обнаружено
5	Водонефтяная смесь с добавкой смеси ХОС	4,7 ± 1,0	2,1 ± 0,4	3,0 ± 0,7	Обнаружено

* Методика измерений массовой концентрации ХОС в лаборатории: «Нефтепромысловые химические реагенты, нефть, нефтепродукты и нефтепромысловые жидкости. Определение массовой доли легколетучих хлорорганических соединений и массовой доли органически связанного хлора, содержащихся в них, хроматографическим методом» (Свидетельство об аттестации МИ № 01.00257-2013/18006-21 от 08.12.2021, ФР 1.29.2022.42011)

Экспресс-тест показал результат «Обнаружено» при содержании общего органического хлора в водонефтяных жидкостях в диапазоне от 1,3±0,4 мг/кг до мг/кг. Ограничений по верхнему порогу концентраций у экспресс-теста нет.

Сходимость результатов инструментального и индикаторного метода обнаружения ХОС в 21 пробах водонефтяных жидкостях объектов добычи составила 100 %.

Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Агидель» (Уфимский федеральный исследовательский центр РАН).

Литература

1. Татьянаина О.С., Абдрахманов Л.М., Судыкин С.Н., Жилина Е.В. Оценка влияния соляной кислоты на процесс образования хлорорганических соединений в нефти // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть/ПАО «Татнефть». - Набережные Челны, 2017. С. 363-369.
2. Установление причин образования хлорорганических соединений в товарной нефти / С. А. Козлов, Д. А. Фролов, Е. П. Кузьмина [и др.] // Нефтепромысловое дело. 2019. № 5(605). С. 64-69.
3. Патент № 2721559 С1 Российская Федерация, МПК G01N 33/22. Способ определения хлорорганических соединений в нефти / Хачковский А. В., Ермолаев Я. Е., Гавриленко М. А. // № 2020105028. Оpubл. 20.05.2020. Бюл. 14.
4. Авторское свидетельство № 1497518 А1 СССР, МПК G01N 21/25. Способ определения хлорорганических соединений / Рыков С. В., Скаковский Е. Д., Первозова Т. И., Тычинская Л. Ю. // № 4338945. Оpubл. 30.07.1989.
5. Redford-Ellis, M. Kench James E. A new spectrophotometric procedure for the microdetermination of methyl chloride // Analytical Chemistry. 1960. V.32, Is. 13. - P. 1803-1807.

Rapid test for the detection of organochlorine compounds in oil-containing liquids

V. N. Gusakov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: GusakovVN@mail.ru

A rapid test for the qualitative detection of organochlorine compounds in oil, oil-water mixtures, emulsions, and produced water has been developed. A sensitivity test of the rapid indicator test in real oil-containing liquids with the addition of carbon tetrachloride, dichloroethane, and trichloromethane at a level of 1 mg/kg (each) yielded a positive result. This is sufficient for the detection of organic chlorine-containing compounds to the level required by the industry Eurasian standard TR EAEU 045/2017 (6 mg/kg). A technology called "Rapid Test for the Qualitative Determination of Organochlorine Compounds" was tested on 62 samples of oil-containing fluids from an oil production facility in the Ural-Volga region.

Keywords: organochlorine compounds; indicator reaction; water-oil mixtures

DOI: 10.15643/swipс-2025-18

Масс-спектральные методы и высокоэффективная жидкостная хроматография в изучении реакции индола с формальдегидом, сероуглеродом и анилином

Д. В. Леонтьев, Е. А. Парамонов, О. А. Трапезникова,
В. Р. Ахметова*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: vnirara@mail.ru

На основе данных высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии высокого разрешения установлено многомаршрутное направление реакции индола с формальдегидом, сероуглеродом и анилином. Вследствие большого количества реакционных центров незамещённого индола и анилина показана вариативность образования продуктов в зависимости от условий реакций.

Ключевые слова: индол; формальдегид; сероуглерод; анилин; высокоэффективная жидкостная хроматография; масс-спектрометрия высокого разрешения

Многокомпонентные (МКР) и одnoreакторные (*one-pot*) реакции обладают важным преимуществом, таким как сокращение количества стадий и выделений промежуточных продуктов, по сравнению с многостадийными методами [1]. Однако реализация данного метода в случае высокореакционных компонентов связана с проблемой хемоселективности по целевому продукту, так как возникает многомаршрутное прохождение реакции. В данной работе с целью синтеза индолилдитиокарбамата **1**, близкого по структуре с алкалоидом брассинином [2,3],

который обладает ретардантной, фунгицидной, антиоксидантной активностью, была изучена МКР индола **2** с формальдегидом, сероуглеродом и анилином **3** в присутствии различных растворителей и катализаторов (Схема 1).

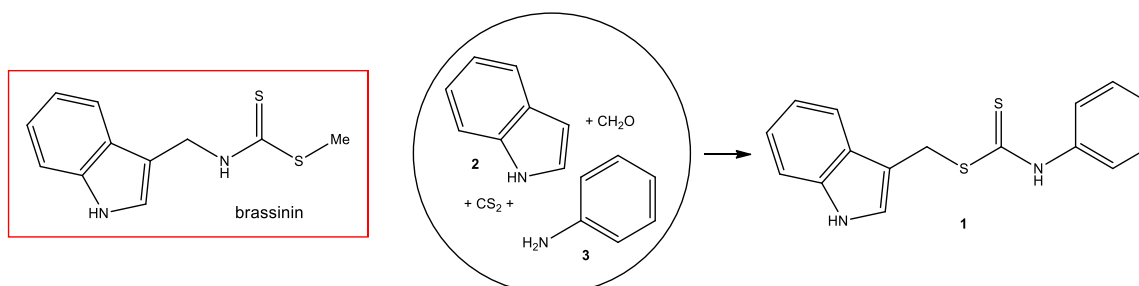


Схема 1 – Желаемая реакция индола **2** с 37 % водным формальдегидом, сероуглеродом и анилином **3** для синтеза индолилдитиокарбамата **1**

Однако вследствие активности анилина **3** первоначально проходили реакции с сероуглеродом и формальдегидом с образованием устойчивых продуктов **5** и **7** (Схема 2):

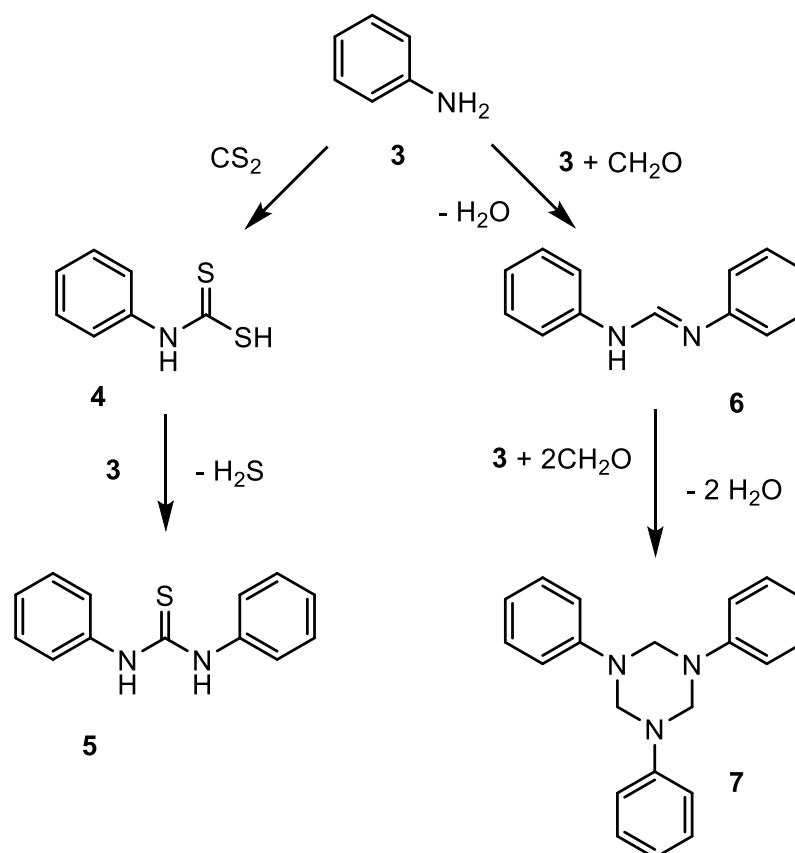


Схема 2 – Реакции анилина **3** с 37 % водным формальдегидом, сероуглеродом

Дальнейшие каскадные реакции анилина **3** и продуктов **4-6** с участием индола **2** привели к широкому кругу продуктов конденсации **8-20**, которые были зафиксированы методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии HRMS ESI, APCI или ГХ-МС (Таблицы 1 и 2). Продукты **5, 7, 9, 15** удалось выделить в чистом виде колоночной хроматографией и проанализировать с помощью ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии. Также продукты **10, 13, 16** выделены из реакционной смеси с чистотой 60-90 % [5]. Неясным осталось время удержания на ВЭЖХ соединений **6-8, 12, 14, 17-20**, имеющих близкие значения. В изученной реакции наиболее близкими по структуре к брассинину образуются индол-содержащие дитиокарбамат **10** и тиокарбамид **17**.

Таблица 1 – Влияние растворителя и катализатора на состав реакционной массы

№	растворитель	Катализатор (3-10 моль%)	Доминирующие продукты
1	EtOAc, Bu ⁿ OH или MeOH	-	-
2	Py, TEA или DMF	-	5
3	Bu ⁿ OH или Py	Na ₂ S или MeI	5
4	MeOH	Cu(OAc) ₂ или ZnCl ₂	7
5	H ₂ O	-	15
6	o-Xy, CS ₂ или H ₂ O	taurine	16
7	CHCl ₃	PhCOOH – TEA	16, 20
8	1,4-dioxane или MeOH	taurine	16, 20
9	Me ₂ CO, DMF или DMSO	PhCOOH	5, 10, 16
10	MeOH или H ₂ O	PhCOOH – taurine или Zn(OAc) ₂ – taurine	5, 16, 17

Таким образом, на основе ВЭЖХ, масс-спектрометрии и ЯМР данных был составлен маршрут реакции индола **2** под действием формальдегида, сероуглерода и анилина **3** (Схема 3).

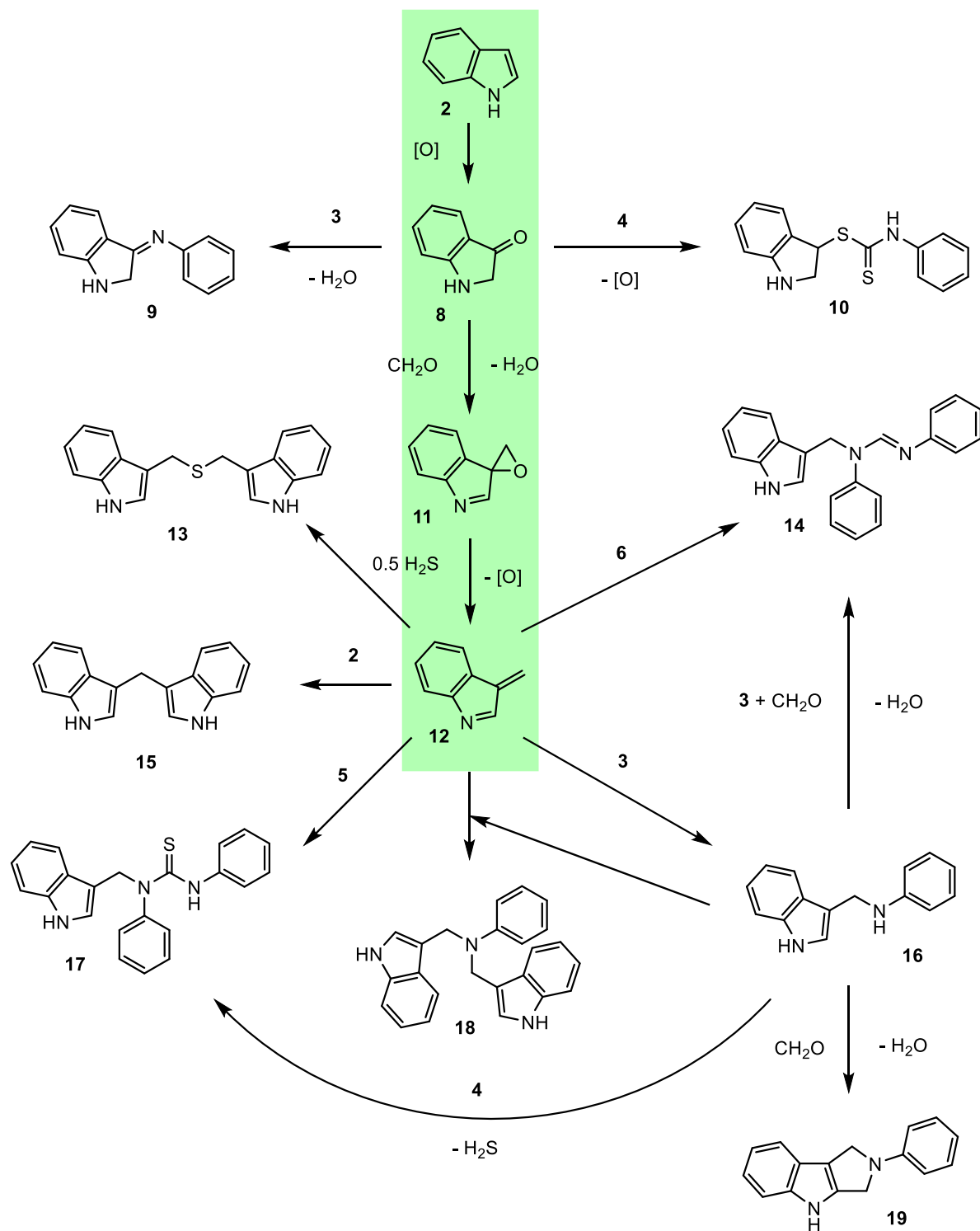


Схема 3 – Каскадные реакции индола 2 в условиях МКР с анилином, CS₂ и CH₂O

Таблица 2 – Физико-химические свойства соединений 5-20

Соединение	Время удержания, ±0.1 мин, MeCN – H ₂ O (4:1), λ 280 нм	Метод	Масс-спектр эксперименталь- ный, <i>m/z</i>	Масс-спектр теоретический, <i>m/z</i>
5	2.9	ESI	229.0777 [M+H] ⁺	229.0794 [M+H] ⁺
6	?	ESI	197.1057 [M+H] ⁺	197.1073 [M+H] ⁺
7	?	-	-	-
8	?	*	133 [M] ⁺	133.0528 [M] ⁺
9	3.3	ESI	209.1048 [M+H] ⁺	209.1073 [M+H] ⁺
10	4.9	APCI	287.0767 [M+H] ⁺	287.0671 [M+H] ⁺
11	2.8	APCI	144.0425 [M-H] ⁻	144.0455 [M-H] ⁻
12	?	APCI	130.0651 [M+H] ⁺	130.0689 [M+H] ⁺
13	4.1	ESI	291.1034 [M-H] ⁻	291.0961 [M-H] ⁻
14	?	ESI	326.1614 [M+H] ⁺	326.1652 [M+H] ⁺
15	3.5	APCI	245.1092 [M-H] ⁻	245.1084 [M-H] ⁻
16	3.6	APCI	221.1104 [M-H] ⁻	221.1084 [M-H] ⁻
17	?	ESI	358.1357 [M+H] ⁺	358.1372 [M+H] ⁺
18	?	APCI	350.1696 [M-H] ⁻	350.1663 [M-H] ⁻
19	?	APCI	233.1103 [M-H] ⁻	233.1084 [M-H] ⁻
20	?	APCI	282.2887 [M+H] ⁺	?
...				

*данные ГХ-МС

Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2025-0033 и FMRS-2025-0041).

Литература

1. Ma X., Zhang W. Recent developments in one-pot stepwise synthesis (OPSS) of small molecules // *iScience*. 2022. V. 25. P. 105005
2. Kim S.-M., Oh E.Y., Lee J.H., Nam D., Lee S.G., Lee J., Kim S.-H., Shim B.S., Ahn K.S. Brassinin combined with capsaicin enhances apoptotic and anti-metastatic effects in PC-3 human prostate cancer cells // *Phytotherapy Res*. 2015. V. 29. P. 1828–1836.
3. Gaspari P., Banerjee T., Malachowski W.P., Muller A.J., Prendergast G.C., DuHadaway J., Bennett S., Donovan A.M. Structure-activity study of brassinin derivatives as indoleamine 2,3-dioxygenase inhibitors // *J. Med. Chem*. 2006. 26. P. 684-92.
4. Chripkova M., Drutovic D., Pilatova M., Mikes J., Budovska M., Vaskova J., Brogginini M., Mirossay L., Mojzic J. Brassinin and its derivatives as potential anticancer agents // *Toxicology in Vitro*. 2014. V. 28. P. 909–915.

5. Akhmetova V.R., Leont'ev D.V., Nigmatullina V.R., Paramonov E.A., Galimzyanova N.F., Ryabova A.S. Multicomponent reaction of indole with formaldehyde, carbon disulfide, and amines // Russ. J. Gen. Chem. 2025. V. 95. P. 2691–2698.
-

Mass-spectral methods and high-effective liquid chromatography in the study of the reaction of indole with formaldehyde, carbon disulfide and aniline

D. V. Leont'ev, E. A. Paramonov, O. A. Trapeznikova, V. R. Akhmetova*

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: vnirara@mail.ru

Using high-effective liquid chromatography and high-resolution mass spectrometry data, a multi-route reaction of indole with formaldehyde, carbon disulfide, and aniline was established. Due to the large number of reaction sites of unsubstituted indole and aniline, product formation was shown to vary depending on reaction conditions.

Keywords: indole; formaldehyde; carbon disulfide; aniline; high effective liquid chromatography; high-resolution mass spectrometry

DOI: 10.15643/swirc-2025-19

Синтез наноразмерных цеолитов Y: современные подходы и перспективы применения

А.Р. Назаров¹, А.Х. Ишкильдина², О. С. Травкина^{2,3*}

¹ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», Россия, Республика Башкортостан, 453203 г. Ишимбай, ул. Левый Берег, 6.

²Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, просп. Октября, 141.

³Академия наук Республики Башкортостан, Россия, Республика Башкортостан, 450008 г. Уфа, ул. Кирова, 15.

*Email: simchanka@mail.ru

В обзоре представлены современные подходы к синтезу наноразмерных цеолитов типа Y (структурный тип FAU), при этом особое внимание уделено методам, обеспечивающим контроль размера кристаллов, морфологии и пористой структуры. Рассмотрены ключевые стратегии получения нанокристаллического цеолита NaY, включая гидротермальный синтез с использованием затравок и структуронаправляющих агентов, ультразвуковую и микроволновую обработку, а также синтез в эмульсионных системах и на углеродных матрицах. Показано, что уменьшение размера кристаллов до нанометрового диапазона (20–100 нм) позволяет существенно улучшить диффузионные свойства, увеличить долю внешней поверхности и доступность кислотных центров Бренстеда, что особенно важно для каталитических процессов в нефтепереработке и нефтехимии. В обзоре сделан акцент на воспроизводимости, экологичности и потенциальной масштабируемости методов синтеза. На основе анализа литературных данных выделены наиболее перспективные направления, сочетающие высокое качество продукта и технологическую эффективность.

Ключевые слова: цеолит NaY; наноразмерные кристаллы; гидротермальный синтез; ультразвуковая обработка; микроволновый синтез; эмульсионные

системы; иерархическая пористость; катализаторы крекинга; нефтепереработка; микропористые алюмосиликаты

Цеолиты представляют собой класс микропористых алюмосиликатных материалов с упорядоченной кристаллической структурой, обладающий системой полостей и каналов молекулярных размеров. Среди многообразия цеолитных структур особое место занимает цеолит Y, относящийся к структурному типу FAU (фожазит). Его кристаллическая решетка характеризуется трехмерной системой пор, образованной полостями диаметром 1,2 нм, которые соединены окнами диаметром 0,74 нм, что обеспечивает высокую удельную поверхность и значительную сорбционную емкость [1].

Цеолит Y является одним из наиболее важных и широко используемых цеолитов в мировой промышленности. Основные области его применения – нефтепереработка и нефтехимия, в которых он используется в качестве основного активного компонента катализаторов крекинга [2, 3]. Помимо этого, благодаря своим уникальным ионообменным, сорбционным и каталитическим свойствам, цеолит Y находит применение в процессах очистки и разделения газов [4], тонком органическом синтезе [5, 6], а также в качестве эффективного сорбента для удаления тяжелых металлов и радиоактивных изотопов из водных сред [7, 8].

Высокая каталитическая активность цеолита Y обусловлена наличием в его структуре сильнокислотных центров Бренстеда, связанных с протонами, компенсирующими отрицательный заряд алюмосиликатного каркаса, который возникает при изоморфном замещении атома кремния на атом алюминия в тетраэдрической позиции (так называемые центры Бренстеда). Кислотные свойства цеолита и, следовательно, его каталитическая активность и селективность, напрямую зависят от его химического состава, в первую очередь от мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (модуль). Традиционно синтезированный цеолит NaY имеет модуль в диапазоне 4,5–5,5. Для получения более термостабильной и химически стойкой декатионированной формы (HY) и особенно ультрастабильного цеолита (USY) с высоким модулем проводят последующие постсинтетические обработки (ионный обмен и деалюминирование) [9, 10].

Несмотря на уникальные свойства цеолитов, в их микропористой структуре возникают диффузионные ограничения для крупных молекул реагентов и продуктов реакции, что приводит к снижению каталитической эффективности и быстрой

деактивации вследствие закоксовывания. Одним из перспективных путей снижения этих ограничений является создание наноразмерных кристаллов цеолитов, которые сочетают в себе кристаллическую структуру цеолита с преимуществами наноматериалов: высокой удельной поверхностью, большим количеством доступных активных центров, расположенных как внутри пор, так и на внешней поверхности кристаллов, что существенно облегчает диффузию реагентов и продуктов реакции.

Настоящий обзор систематизирует современные стратегии получения наноразмерного цеолита Y, акцентируя внимание на воспроизводимости, масштабируемости и влиянии условий синтеза на физико-химические характеристики конечного продукта.

Основные стратегии синтеза нанодисперсного цеолита Y

Существует несколько методов синтеза наноразмерных цеолитов Y, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

1. Гидротермальный синтез с модификацией условий нуклеации и роста кристаллов

Это традиционный метод, при котором смесь исходных реагентов подвергается гидротермальной кристаллизации. Получение наноразмерных кристаллов цеолита Y требует модификации стандартного синтеза, например, введения в реакционную массу структурирующих агентов или регуляторов роста кристаллов (например, органических молекул). Исследования показывают, что контроль параметров синтеза (температура, продолжительность, концентрация) позволяет получить частицы размером менее 100 нм [11].

Среди применяемых методов гидротермального синтеза известен способ, в котором высокодисперсный цеолит Y получают кристаллизацией метакаолина (прокаленного каолина) в растворе силиката натрия с добавлением 5 % об. коллоидной затравки [12]. Частицы метакаолина имеют слоистую структуру и при кристаллизации крупные частицы метакаолина служат «питательной средой» для образования и роста кристаллов цеолита Y. Установлено, что предварительная выдержка при 25 °C в течение 4–6 ч увеличивает степень кристалличности цеолита, а дальнейшее увеличение времени не оказывает существенного влияния.

Известны методы синтеза наноразмерных цеолитов Y с использованием гидроксида тетраметиламмония, который выполняет роль структурообразующего

агента [13, 14]. В данных работах в качестве исходных реагентов помимо гидроксида тетраметиламмония также использовался изопропоксид алюминия, тетраэтоксисилан и гидроксид натрия. На первом этапе изопропоксид алюминия, часть раствора гидроксида тетраметиламмония и воды смешивали для получения гомогенного прозрачного раствора. Затем к полученному раствору добавляли тетраэтоксисилан, оставшуюся часть гидроксида тетраметиламмония и воды. Смесь также перемешивали для обеспечения полного гидролиза источников алюминия и кремния. Состав синтезируемого геля был следующим: 0,07 Na : 2,4 TMAOH : 1,0 Al : 2,0 Si : 132 H₂O : 3,0 i-PrOH : 8,0 EtOH; последние два спирта образовывались в результате гидролиза изопропоксида алюминия и тетраэтилортосиликата соответственно. Для формирования мелких кристаллов NaY содержание натрия намеренно устанавливали слишком низким относительно содержания алюминия в реакционной смеси. Для получения образцов размером менее 100 нм раствор нагревали до 95 °С в масляной бане в течение 84 ч с перемешиванием (для получения частиц размером ~23 нм) или без перемешивания (для получения частиц размером ~50 нм).

В работе [15] синтез нанокристаллического цеолита Y осуществлялся с использованием углеродных нанотрубок в качестве матрицы. Для синтеза авторы использовали очищенные углеродные нанотрубки с внутренним диаметром 20–30 нм. Очистка включала ультразвуковую обработку, обработку щелочью (NaOH) и смесью азотной и серной кислот, после чего углеродные нанотрубки прокаливали при 550 °С. В очищенные нанотрубки вводили реакционную смесь, состоящую из силикагеля, гидроксида и алюмината натрия, кристаллизовали при 100 °С в течение суток. После синтеза углеродную матрицу удаляли прокаливанием.

Авторы подчеркивают, что метод позволяет контролировать размер кристаллов, выбирая нанотрубки с подходящим диаметром, однако процесс чувствителен к условиям синтеза и свойствам углеродной матрицы.

В статье [16] описан синтез нанокристаллического цеолита Y при низкой температуре (30 °С) без органических структуронаправляющих агентов (SDA). Авторы использовали затравку из микронных кристаллов NaX, закрепленных на наноразмерных трубках из α -Al₂O₃, чтобы инициировать кристаллизацию цеолита Y. Этот подход позволил контролировать размер кристаллов и их чистоту, а также достичь высокой степени превращения исходного геля в нанокристаллический материал.

Выбор источника кремния существенно влияет на свойства конечного продукта. В работе [17] авторы использовали три различных источника кремния: силикат тетраметилламмония, коллоидную суспензию кремнезема и тетраэтилортосиликат. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании тетраэтилортосиликата в качестве источника кремния. Полученные кристаллы NaY обладали высокой фазовой чистотой, узким распределением по размерам и средним размером около 85 нм. Кристаллы имели гладкие грани и четкие края, а также хорошо диспергировались без признаков агрегации. В то же время силикат тетраметилламмония позволил получить более мелкие кристаллы (~50 нм), которые имели склонность к агрегации. При длительном гидротермальном воздействии образцы на основе силиката тетраметилламмония демонстрировали фазовое превращение NaY в цеолит NaA. Использование коллоидной суспензии кремнезема привело к образованию кристаллов NaY среднего размера около 70 нм, но с присутствием примеси NaA. Анализ с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и светорассеивающего анализа подтвердил, что тетраэтилортосиликат обеспечивает наивысшую чистоту и однородность продукта.

Дополнительные исследования показали, что pH исходного раствора также играет важную роль. Высокий pH (>14) раствора в случае использования силиката тетраметилламмония и коллоидной суспензии кремнезема способствовал агрегации частиц, тогда как более низкий pH (~12,9) при добавлении тетраэтилортосиликата приводил к образованию неагрегированных кристаллов [18].

1.2 Синтез с использованием ультразвука

Ультразвуковая обработка может быть использована для ускорения процесса кристаллизации цеолитов. Ультразвук вызывает кавитацию, что способствует более быстрому перемешиванию и гомогенизации реакционной смеси. Это позволяет сократить время синтеза и получить более мелкие и однородные частицы. Исследования показывают, что ультразвуковая обработка может снизить размер частиц цеолитов и улучшить их каталитические свойства [19].

Синтез нанокристаллического цеолита NaY, изложенный авторами [20], представлял собой двухстадийный процесс, сочетающий ультразвуковую обработку на этапе старения и последующую гидротермальную кристаллизацию. Процесс начинался с приготовления геля мольного состава: 9,5 Na₂O : 1,0 Al₂O₃ : 14,0 SiO₂ : 288 H₂O, для этого растворяли необходимое количество гидроксида натрия в

осмотической воде, затем последовательно добавляли алюминат натрия и коллоидный диоксид кремния, после чего смесь тщательно гомогенизировали при интенсивном перемешивании. Далее реакцию смесь подвергали ультразвуковому воздействию в течение 1 часа в ультразвуковой ванне с частотой 47 кГц и мощностью 130 Вт. Параллельно, для сравнения, готовили контрольный образец, где вместо ультразвука применяли лишь механическое перемешивание реакционной смеси в течение того же времени. Оба геля выдерживали в покое при 30 °С в течение 20 часов, чтобы завершить формирование зародышей кристаллов.

Следующей была стадия гидротермальной кристаллизации. Полученные гели помещали в автоклавы и выдерживали в статических условиях при двух различных режимах: либо при 60 °С в течение 48 часов, либо при 100 °С в течение 24 часов.

Было установлено, что ультразвуковая предварительная обработка геля на стадии старения оказывает существенное влияние на ключевые показатели качества синтезированного нанокристаллического цеолита Na-Y в сравнении с традиционным методом, использующим механическое перемешивание. Образцы, полученные с применением ультразвука, демонстрируют более высокую степень кристалличности, достигающую 100 % для образца, синтезированного при 100 °С, в то время как для аналогов с механическим перемешиванием этот показатель не превышал 88 %. Важным результатом является также сокращение размера первичных кристаллов приблизительно на 15 % под воздействием ультразвуковой обработки (28-38 нм), что объясняется интенсификацией процесса нуклеации вследствие явления акустической кавитации. Данный эффект непосредственно отражается на текстурных свойствах цеолитов: ультразвуковая обработка способствует формированию материала с более развитой удельной поверхностью, достигающей 950 м²/г, по сравнению с 850 м²/г у образцов, полученных при механическом перемешивании реакционной смеси, а также увеличивает долю внешней поверхности и объем мезопор, создавая тем самым иерархическую пористую структуру, благоприятную для каталитических и адсорбционных применений. Кроме того, применение ультразвука привело к увеличению каркасного отношения Si/Al с 2,5–2,6 до 2,9–3,0.

1.3. Микроволновый синтез

Микроволновый синтез представляет собой современный подход для ускорения гидротермального формирования цеолитных структур, основанный на использовании электромагнитного излучения сверхвысокой частоты. Преимущество данного метода заключается в способности микроволнового поля обеспечивать интенсивный и

равномерный объемный нагрев реакционной среды, что способствует интенсификации процессов нуклеации и роста кристаллов, а также формированию нанодисперсных материалов с узким распределением по размерам.

В работе [21] описан метод получения наноразмерного цеолита NaY структурного типа FAU из природного каолина, предварительно активированного термической обработкой (метакаолин). Исходный каолин месторождения Сучжоу (Китай) подвергался сушке при 120 °С в течение 12 ч, измельчению, просеиванию через сито 60 меш и последующему прокаливанию при 650 °С в течение 4 ч с целью получения метакаолина. Затравочный раствор готовили путем смешения силиката и алюмината натрия при 30 °С с последующей выдержкой в течение 24 ч при 20 °С, что позволяло достичь мольного соотношения компонентов 17 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 20 Na₂O : 250 H₂O. Основной синтез проводили в реакционной смеси состава 4 Na₂O : 1 Al₂O₃ : 8 SiO₂ : 200 H₂O с введением ионной жидкости – тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ([Bmim]BF₄). Смесь выдерживали при 40 °С в течение 1 ч, после чего подвергали микроволновому облучению при 90 °С на протяжении 12 ч. Полученный продукт выделяли фильтрацией, промывали осмотической водой и сушили при 110 °С в течение 8 ч. Синтезированный цеолит характеризовался повышенной удельной поверхностью, улучшенной термостабильностью и повышенной каталитической активностью по сравнению с образцом, полученным по традиционной технологии.

Дальнейшее совершенствование метода реализовано в виде ультразвуково-микроволнового синергетического синтеза (UMSS), описанного в работе [22]. Процедура включала два этапа: (1) приготовление алюмосиликатного геля-прекурсора и (2) его кристаллизацию под одновременным воздействием ультразвукового и микроволнового излучения. На первом этапе готовили прекурсорный гель путем смешения гидроксида, силиката и алюмината натрия и осмотической воды при 50 °С с последующим введением мезопорового структуронаправляющего агента – хлорида 1-метил-3-[3'-(триметоксисилил)пропил]имидазолия. Далее в реакционную смесь добавляли дополнительные источники алюминия и натрия, что позволяло сформировать гель с мольным составом 1,0 Na₂O : 0,093 SiO₂ : 0,0087 Al₂O₃ : 21,86 H₂O : 0,15 ИЖ.

На втором этапе гель подвергали UMSS-обработке в течение 10 мин при 80 °С и мощности излучения 200 Вт. Ультразвуковая обработка способствовала диспергированию ионной жидкости за счет акустической кавитации, предотвращая агрегацию зародышей кристаллов, тогда как микроволновое излучение обеспечивало

быстрое и однородное нагревание, ускоряя процессы нуклеации и растворения прекурсора. После UMSS-стадии суспензию подвергали гидротермальной кристаллизации при 100 °С в течение 6 ч. В сравнении с традиционным гидротермальным синтезом (24 ч), UMSS-подход позволил сократить продолжительность синтеза в четыре раза и получить цеолит Y с улучшенными текстурными характеристиками: повышенной кристалличностью, увеличенной удельной поверхностью и объемом пор, а также уменьшенным размером кристаллов. Совокупность этих свойств обусловила высокую каталитическую активность полученного материала.

1.4 Использование эмульсионных систем

Альтернативной стратегией получения наноразмерных цеолитов Y является использование эмульсионных систем, в которых пространственное ограничение роста кристаллов достигается за счёт локализации реакционной среды в диспергированных каплях водной фазы, стабилизированных органической непрерывной фазой. Такой подход создаёт микрореакторные условия, способствующие формированию нанокристаллов с контролируемой морфологией и текстурными характеристиками. Согласно данным литературы [23], применение эмульсионных систем позволяет синтезировать цеолиты Y с развитой пористой структурой и повышенной удельной поверхностью.

В работе [24] проведён систематический анализ влияния природы поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процесс кристаллизации цеолита NaY в трёх типах микроэмульсий: неионной, катионной и анионной. Исходная алюмосиликатная реакционная смесь готовилась смешением дистиллированной воды, гидроксида натрия, алюмината натрия и коллоидного кремнезёма в мольном соотношении $3 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5 \text{ SiO}_2 : 200 \text{ H}_2\text{O}$. Эмульсионные системы формировались следующим образом:

- неионная: 10 мас. % реакционной смеси, 50 мас. % циклогексана, 24 мас. % этоксилата октилфенола (OP-10) и 16 мас. % бутанола;
- катионная: 15,4 мас. % реакционной смеси, 60 мас. % гептана, 16,6 мас. % бромид гексадецилтриметиламмония (СТАВ) и 8 мас. % бутанола;
- анионная: 45 мас. % реакционной смеси, 50 мас. % гептана, 2 мас. % додецилбензолсульфоната натрия (SDBS) и 3 мас. % бутанола.

Реакционную смесь вводили в предварительно приготовленные эмульсии, после чего полученные смеси выдерживали при 30 °С в течение 12 ч, а затем кристаллизовали при 100 °С в течение 24 ч. Для сравнения параллельно осуществляли синтез по классической методике без использования эмульсионной среды.

Рентгенофазовый анализ подтвердил формирование фожазитной структуры (типа FAU) во всех образцах. Однако образцы, полученные в эмульсионных системах, демонстрировали более интенсивные дифракционные пики, что свидетельствует о повышенной степени кристалличности. При этом традиционный синтез сопровождался образованием примесной фазы цеолита P, в то время как неионная и катионная эмульсии эффективно подавляли её формирование.

Образец, полученный с использованием неионной эмульсии, состоял из агрегированных нанокристаллов, формирующих иерархическую пористую структуру с наибольшей удельной поверхностью 646,85 м²/г и объемом пор 0,39 см³/г. В смеси с катионной эмульсией формировались крупные (~1 мкм) кристаллы с четкими гранями и удельной поверхностью 561,35 м²/г. Анионная эмульсия приводила к образованию слабо упорядоченных агломератов с минимальной удельной поверхностью среди эмульсионных систем – 479,37 м²/г.

Механизм влияния типа эмульсий на морфогенез обусловлен их межфазным взаимодействием: неионные эмульсии способствуют агрегации нанокристаллов за счёт слабой стабилизации межфазной границы; катионные эмульсии, благодаря электростатическому притяжению к отрицательно заряженным зародышам цеолита, ускоряют рост крупных кристаллов; анионные эмульсии, напротив, вызывают электростатическое отталкивание, что препятствует упорядоченному росту и снижает кристалличность.

Таким образом, использование неионной эмульсии при синтезе нанодисперсных цеолитов Y является наиболее эффективным с точки зрения формирования иерархической пористой структуры и достижения максимальной удельной поверхности.

В таблице 1 представлен сравнительный анализ основных методов синтеза цеолита Y.

Таблица 1 – Сравнительный анализ основных методов синтеза цеолита Y

Метод	Размер кристаллов, нм	Продолжительность синтеза, ч	S _{ВЕТ} , м ² /г	СК, %	Масштабируемость	Экологичность
Классический гидротермальный	300–2000	24–72	700–800	90–95	Высокая	Средняя
Синтез с использованием затравочных кристаллов	35–60	24–48	800–900	98–100	Высокая	Высокая
Ультразвуковая обработка	25–40	24–48	900–950	98–100	Средняя	Высокая
Микроволновый / UMSS	30–70	6–10	850–920	95–100	Средняя	Высокая
Микроэмульсия (неионная)	50–100	24–36	600–650	90–98	Низкая	Низкая

Таким образом, современные методы позволяют получать наноразмерный цеолит Y с контролируемыми размерами в диапазоне 20–100 нм. Наиболее перспективными с точки зрения сочетания качества продукта и возможности промышленного внедрения являются:

- гидротермальный синтез с использованием затравочных кристаллов;
- ультразвуковая обработка;
- комбинированный ультразвуко-микроволновый подход.

Эти методы характеризуются высокой экологичностью, сокращённой продолжительностью синтеза и возможностью получения иерархических наноматериалов с улучшенными диффузионными и каталитическими свойствами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FMRS-2025-0035).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита /пер. с англ. канд. хим. наук А.Л. Клячко. Москва: Мир, 1976. С. 781.
2. Доронин В.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Короткова Н.В., Горденко В.И. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним // Катализ в промышленности. 2014. №5. С. 82-87.
3. Wenhao C., Zhu D., Tan J., Chen N., Fan D., Wang J., Han J., Wang L., Tian P., Liu Zh. Synthesis of mesoporous high-silica zeolite Y and their catalytic cracking performance // Chinese Journal of Catalysis. 2022. V. 43. P. 1945-1954.
4. White J. C., Dutta P. K., Shqau K., Verweij H. Synthesis of Ultrathin Zeolite Y Membranes and their Application for Separation of Carbon Dioxide and Nitrogen Gases // Langmuir. 2010. V. 26. №12. P. 10287-10293.
5. Iida T., Shetty M, Murugappan K., Wang Z., Ohara K., Wakihara T., Roman-Leshkov Y. Encapsulation of Molybdenum Carbide Nanoclusters inside Zeolite Micropores Enables Synergistic Bifunctional Catalysis for Anisole Hydrodeoxygenation // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 8147–8151.
6. Jin Zh., Yi X., Wang L., Xu Sh., Wang Ch., Wu Q., Wang L., Zheng A., Xiao F.-Sh. Metal-acid interfaces enveloped in zeolite crystals for cascade biomass hydrodeoxygenation // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 254. P. 560-568.
7. Smržová D., Szatmáry L., Ecorchard P., Macháľková A., Maříková M., Salačová P., Straka M. Carbon and zeolite-based composites for radionuclide and heavy metal sorption // Heliyon. 2022. V. 8. № 12.
8. Khalil A., Hashaikeh R., Hilal N. 3D printed zeolite-Y for removing heavy metals from water // Journal of Water Process Engineering. 2021. V. 42.
9. Якимов А. В., Засухин Д. С., Воробкало В. А. [и др.]. Деалюминирование наноразмерных цеолитов Y // Наногетерогенный катализ. 2019. Т. 4, № 1. С. 58-63.
10. Najar H., Zina M. S., Ghorbel A. Study of the effect of the acid dealumination on the physico-chemical properties of Y zeolite // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2010. V. 100, № 2. P. 385-398.
11. Sadeghi M. et al. Synthesis of nanocrystalline zeolite NaY by hydrothermal method and investigation of its structure and morphology // Int. J. Nano Dimens. 2014. V. 5, №1. P. 91-95.
12. Павлов М.Л., Травкина О.С., Хазипова А.Н. [и др.]. Синтез высокодисперсного и гранулированного без связующих веществ цеолита Y из каолина // Нефтехимия. 2015. Т. 55, № 5. С. 406-410.
13. Song W., Li G, Grassian VH, Larsen SC. Development of improved materials for environmental applications: nanocrystalline NaY zeolites // Environ Sci Technol. 2005. V. 39. №5. P. 1214-1220.
14. Li Q.; Creaser D.; Sterte J. An investigation of the nucleation/crystallization kinetics of nanosized colloidal faujasite zeolites // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 1319-1324.
15. Tang K., Wang Y.G., Song L.J., Duan L.H., Zhang X.T., Sun Z.L. Carbon nanotube templated growth of nano-crystalline ZSM-5 and NaY zeolites // Materials Letters. 2006. V. 60, № 17–18. P. 2158-2160.

16. Mastropietro T. F., Drioli E., Poerio T. Low temperature synthesis of nanosized NaY zeolite crystals from organic-free gel by using supported seeds // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 21951-21957.
17. Sharma P., Jeong Su-Jung, Han Moon-Hee, Cho Churl-Hee. Influence of silica precursors on octahedron shaped nano NaY zeolite crystal synthesis // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2015. V. 50. P. 259-265.
18. Sato K., Sugimoto K., & Nakane T. Synthesis of industrial scale NaY zeolite membranes and ethanol permeating performance in pervaporation and vapor permeation up to 130°C and 570kPa // Journal of Membrane Science. 2008. V. 310, №1-2. P. 161–173.
19. Askari, S., Miar Alipour, S., Halladj, R. et al. Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review // J Porous Mater 20. 2013. P. 285–302.
20. Reinoso D., Adrover M., Pedernera M. Green synthesis of nanocrystalline faujasite zeolite // Ultrasonics Sonochemistry. 2017. V. 42. P. 303-309
21. Wang X. J., Yan C. L. Synthesis of nano-sized NaY zeolite composite from metakaolin by ionothermal method with microwave assisted // Inorganic Materials. 2010. V. 46. №5. P. 517–521.
22. Fu X., Sheng X., Zhou Y. et al. Ultrasonic/microwave synergistic synthesis of well-dispersed hierarchical zeolite Y with improved alkylation catalytic activity // Korean J. Chem. Eng. 2016. V. 33. P. 2885–2894.
23. Liu Q., Zhang Jia-Ni, Xie Ting-Liang, Wei Shi-Xiao, Tong Hao-Tian, Yin Shuang-Feng. Controlled synthesis of ZIFs by microemulsion method at high-throughput in a chaotic microreactor // Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. 2023. V. 194. 109602.
24. Zhang Y., Shen Y., Jin C., Cao Y., Gao W., Cui L. Synthesis of zeolite NaY in anionic, cationic and nonionic emulsions // Materials Research Bulletin. 2010. V. 45, №5. P. 651–653.

Synthesis of Y Nanoscale Zeolites: Current Approaches and Application Prospects

A.R. Nazarov¹, A. Kh. Ishkildina², O. S. Travkina^{2,3*}

¹Ishimbay Specialized Chemical Catalysts Plant LLC, 453203 Ishimbay, Levy Bereg Street, 6, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

³Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan, Russia, Republic of Bashkortostan, 450008 Ufa, Kirova str., 15.

*Email: simchanka@mail.ru

The review presents modern approaches to the synthesis of nanoscale zeolites of type Y (structural type FAU), focusing on methods that control crystal size, morphology, and porous structure. The key strategies for obtaining nanocrystalline NaY zeolite are considered, including hydrothermal synthesis using seeds and structure-guiding agents, ultrasonic and microwave processing, as well as synthesis in emulsion systems and on carbon matrices. It has been shown that reducing the crystal size to the nanometer range (20-100 nm) can significantly improve diffusion properties, increase the proportion of the outer surface and increase the availability of acidic Brønsted centers, which is especially important for catalytic processes in oil refining and petrochemistry. Special attention is paid to reproducibility, environmental friendliness, and potential scalability of synthesis methods. Based on the analysis of literature data, the most promising areas are identified, combining high product quality and technological efficiency.

Keywords: zeolite NaY; nanoscale crystals; hydrothermal synthesis; ultrasonic treatment; microwave synthesis; emulsion systems; hierarchical porosity; cracking catalysts; oil refining; microporous aluminosilicates

DOI: 10.15643/swipс-2025-20

Информационная энтропия олигомеров фуллерена $(C_{60})_n$: аналитические выражения и вычисление с использованием нового алгоритма

Д. А. Рахманов*, И. С. Шепелевич, Д. Ш. Сабиров

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: rakhmanov.denis1@gmail.com

Разработан эффективный алгоритм вычисления информационной энтропии, реализованный на языке программирования Python с использованием библиотеки TensorFlow для ускорения расчётов вычислительно сложных функций. Предложенный алгоритм позволяет рассчитывать информационную энтропию для произвольных молекулярных объектов без необходимости рассмотрения точечных групп симметрии, на котором основывались предыдущие алгоритмы. Алгоритм успешно протестирован на сложных молекулах олигомеров фуллерена C_{60} с ковалентными связями между фуллереновыми каркасами.

Ключевые слова: информационная энтропия; олигомеры фуллерена C_{60} ; молекулярный граф; Breadth-First Search; TensorFlow; Python

Информационная энтропия – дескриптор теоретико-множественного типа, который широко применяется для количественной оценки сложности различных химических объектов – молекул, кристаллов, молекулярных ансамблей [1, 2, 3], а также процессов с их участием [4, 5, 6, 7]. Получаемые оценки сложности используются в системах классификации молекул [8, 9] и химических реакций [1, 10], поиске наиболее вероятных структур, образующихся в сильно неравновесных условиях [11, 12], автоматизированном планировании синтеза [4, 13] и др. задачах цифровой химии [14]. По мере развития этого направления объектами исследования

становятся всё более сложные химические соединения – минералы [15], фрактальные химические структуры (дендримеры) [16], углеродные материалы разного химического строения и топологии [17, 18, 19, 20, 21].

Вычисление информационной энтропии вручную является крайне сложной задачей, даже в случае симметричных частиц, когда применение точечных групп симметрии упрощает расчёты. В связи с этим нами был разработан алгоритм вычисления информационной энтропии с использованием современного и удобного языка Python [22] с использованием библиотеки TensorFlow [23].

Алгоритм основан на представлении системы в виде молекулярного графа. В качестве исходных данных для анализа необходимы декартовы координаты молекулы в виде хуз-файла, которые могут быть получены методами квантовой химии. Далее на основе межатомных расстояний алгоритм формирует матрицу смежности (представляющую собой симметричную двумерную матрицу размером $N \times N$, где N – количество атомов в молекуле). Ключевым этапом вычисления информационной энтропии является разбиение молекулы на группы неэквивалентных атомов. Таким образом, молекула, представляемая в виде множества атомов, разбивается на подмножества атомных типов, каждое из которых имеет вес $p_j = \frac{N_j}{N}$, где N_j – число атомов в подмножестве. Далее значение информационной энтропии молекулы в битах рассчитывается по формуле Шеннона:

$$h = - \sum_{j=1}^n p_j \log_2 p_j$$

Таким образом, главная задача в расчете значений h сводится к нахождению неэквивалентных атомов в молекулярном графе. Существуют два основных алгоритма для просмотра графов: Breadth-First Search (BFS) и Depth-First Search (DFS) [24]. BFS – это метод обхода графа, при котором сначала проходят все узлы одного уровня, прежде чем перейти к следующему. В алгоритме DFS обход начинается с корневого узла и исследует каждый путь до самого глубокого непосещённого узла, после чего возвращается назад для исследования других ветвей. Результатом вычисления является дерево от начального узла до всех остальных узлов, при этом BFS строит это дерево по уровням, а DFS – по «вложенным деревьям». Разница между данными алгоритмами показана на Рисунке 1. В настоящем подходе был выбран BFS как более удобный для дальнейшей векторизации алгоритма.

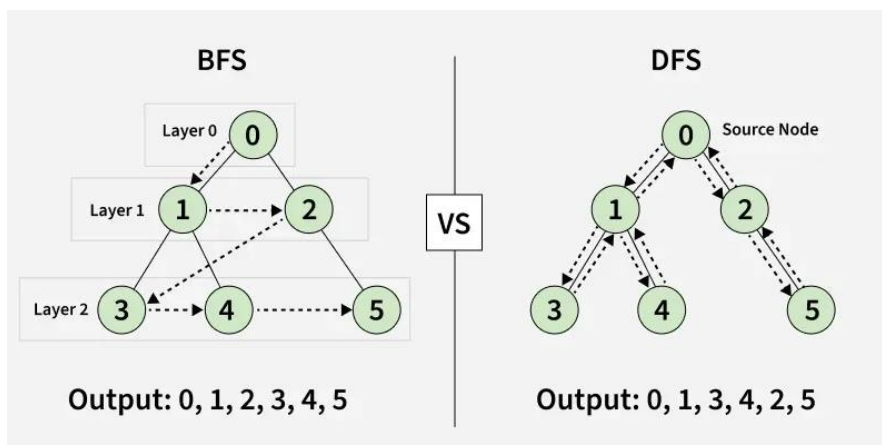


Рисунок 1 – Визуализация подходов BFS и DFS для обработки графов

В качестве критерия эквивалентности атомов была взята эквивалентность полученных деревьев. При реализации алгоритма учитывали, что при построении дерева графа на каждом уровне необходимо убирать атомы, которые уже встречались на предыдущих уровнях, поскольку в ином случае дерево становится бесконечным.

Двойные связи в молекуле при вычислении информационной энтропии требуют отдельного учёта, поскольку их наличие может создавать неэквивалентные атомы с эквивалентными графами – пример показан на Рисунке 2. Для этого в общий алгоритм была включён код для обработки двойных связей (кумулярованных, сопряжённых и изолированных в произвольных сочетаниях с произвольным числом связей).

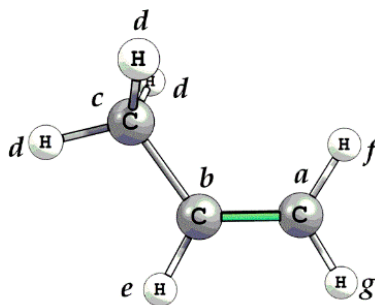


Рисунок 2 – Пропен как пример молекулы с атомами *f* и *g*, которые неэквивалентны с точки зрения пространственного строения, но эквивалентны с точки зрения топологии

Другой проблемой при построении алгоритма является зависимость очередности просмотра графа от номеров атомов. Смена атомной нумерации может привести к смене очередности просмотра атомов, в результате для одного и того же дерева можно сделать несколько неэквивалентных представлений. Чтобы избежать этого, необходимо осуществить сортировку полученного дерева. Был реализован алгоритм сортировки на основе хеширования строк, составленных из путей, по которым можно дойти до атома, и химических элементов в числовом представлении.

Алгоритм сортировки просматривает дерево по уровням, начиная с низшего. Сортированное дерево находится в 1-1 соответствии с группами неэквивалентных атомов. Эквивалентность сортированных деревьев является математически строгим критерием принадлежности атома к конкретной группе неэквивалентных атомов.

Информационная энтропия олигомеров фуллерена $(C_{60})_n$ ранее изучалась в работе [21], где были рассмотрены линейные и зигзагообразные олигомеры (Рисунок 3). Было показано, что зависимость информационной энтропии от числа фуллереновых каркасов $h = f(n)$ является характеристической для олигомеров разных структурных типов.

В настоящей работе олигомеры фуллеренов были рассмотрены с использованием нового эффективного алгоритма. В Таблицах 1 и 2 показаны распределения по атомным типам, продолжительности вычислений, значения информационной энтропии для линейных и зигзагообразных фуллеренов.

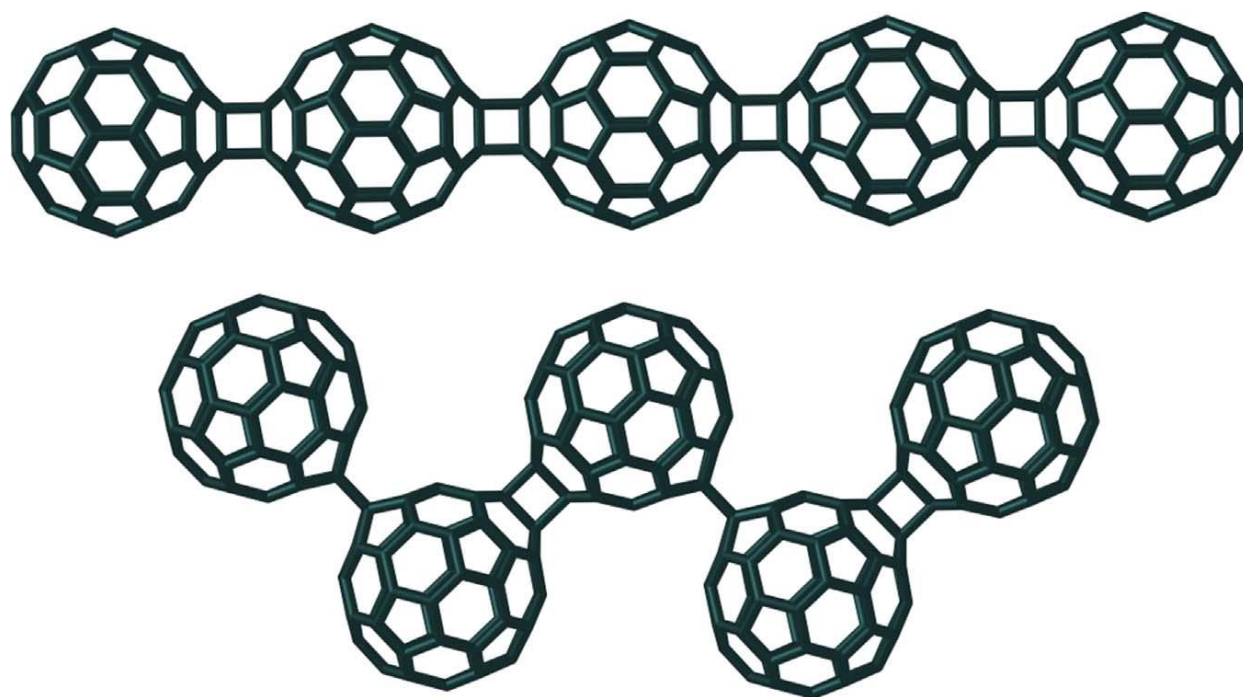


Рисунок 3 – Примеры олигомеров $(C_{60})_n$ линейного (вверху) и зигзагообразного (внизу) строения

Таблица 1 – Результаты вычислений с использованием нового алгоритма для линейных олигомеров $(C_{60})_n$

n	N	Разбиение молекулы по неэквивалентным атомам (количество подмножеств \times количество атомов в подмножестве)	Время, с	h , бит
2	120	$13 \times 8 + 4 \times 4$	10.6	4.040
3	180	$19 \times 8 + 7 \times 4$	35.8	4.647
4	240	$26 \times 8 + 8 \times 4$	113.8	5.040
5	300	$32 \times 8 + 11 \times 4$	380.1	5.375
6	360	$39 \times 8 + 12 \times 4$	1586.3	5.625

Таблица 2 – Результаты вычислений с использованием нового алгоритма для зигзагообразных олигомеров $(C_{60})_n$

n	N	Разбиение молекулы по неэквивалентным атомам (количество подмножеств \times количество атомов в подмножестве)	Время, с	h , бит
3	180	$13 \times 4 + 60 \times 2 + 8 \times 1$	25.4	6.247
4	240	$13 \times 8 + 32 \times 4 + 4 \times 2$	52.5	5.507
5	300	$13 \times 4 + 116 \times 2 + 16 \times 1$	123.8	7.109
6	360	$13 \times 8 + 60 \times 4 + 8 \times 2$	257.2	6.247
7	420	$13 \times 4 + 172 \times 2 + 24 \times 1$	699.2	7.648

На Рисунке 4 показана визуализация данных Таблиц 1 и 2 в виде зависимостей $h = f(n)$ для разных типов олигомеров. Они согласуются с полученными вручную данными в работе [21]. Характерной особенностью информационной энтропии зигзагообразных олигомеров $(C_{60})_n$ является пилообразный вид функции $h = f(n)$ в зависимости от чётности n . Отметим, что это осцилляция связана с разными точечными группами симметрии чётных и нечётных олигомеров (C_{2h} и C_s соответственно) и не наблюдается для таких физико-химических параметров как средняя поляризуемость и энергия образования [25].

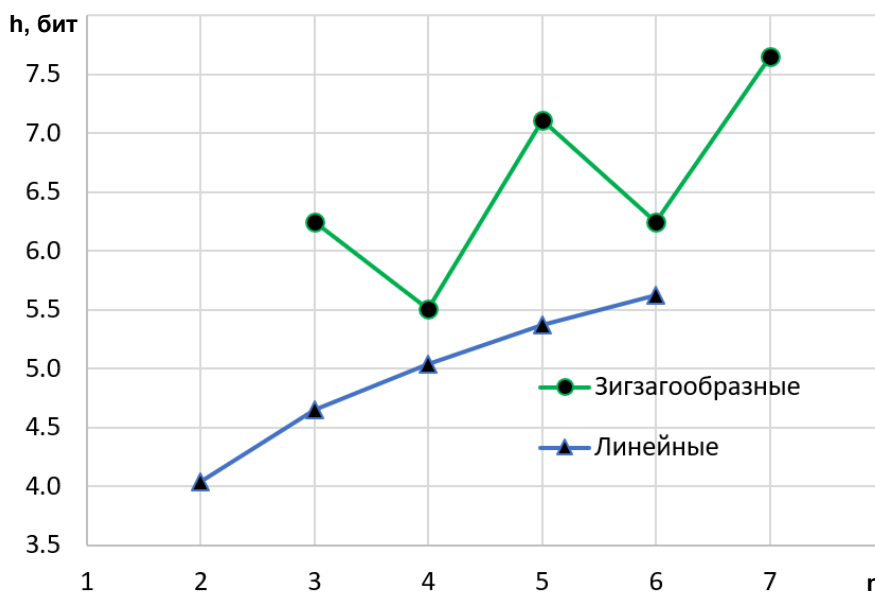


Рисунок 4 – Функции $h = f(n)$ для линейных и зигзагообразных олигомеров $(C_{60})_n$

Полученные в Таблицах 1 и 2 распределения по группам неэквивалентных атомов можно описать аналитически (Таблица 3). Если построить на основе данных Таблиц 1 и 2 графики зависимости времени вычисления от числа атомов для линейных и зигзагообразных олигомеров (Рисунок 5), то видно, что сложность алгоритма является экспоненциальной $O(e^n)$.

Таблица 3 – Аналитические выражения для распределений атомов по неэквивалентным типам для разных типов олигомеров $(C_{60})_n$

Тип олигомера	Чётность	Формула разбиения
Линейный	$n = 2, 4, 6, \dots$	$13n/2 \times 8 + 2n \times 4$
	$n = 3, 5, 7, \dots$	$(13n - 1)/2 \times 8 + (2n + 1) \times 4$
Зигзагообразный	$n = 4, 6, 8, \dots$	$13 \times 8 + (14n - 24) \times 4 + (2n - 4) \times 2$
	$n = 3, 5, 7, \dots$	$13 \times 4 + (28n - 24) \times 2 + (4n - 4) \times 1$

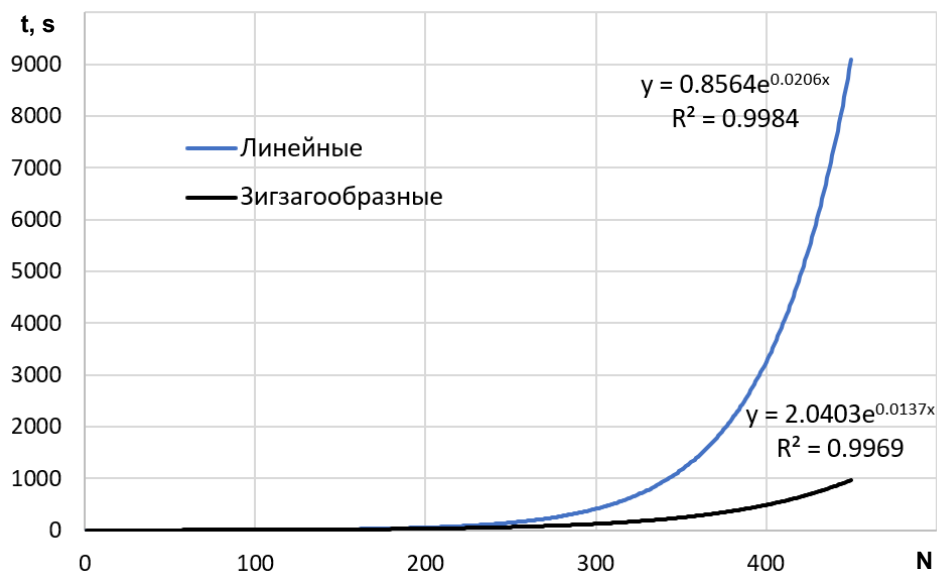


Рисунок 5 – Зависимость $t = f(N)$ для линейных и зигзагообразных олигомеров. Показаны экспоненциальные аппроксимации вместе с их формулами и точностями аппроксимации

Таким образом, создание нового алгоритма представляет собой принципиальное улучшение процесса вычисления информационной энтропии. На смену ручного расчёта пришло эффективное, математически строгое вычислительное решение, что позволяет ускорить процедуру вычислений и избежать ошибок при вычислениях вручную. В дальнейшем планируется оптимизация алгоритма для сокращения продолжительности вычислений с целью рассмотрения химических структур большего размера. Ожидается, что более эффективная версия предложенного алгоритма будет проще экспоненциально сложной текущей версии.

Работа выполнена в рамках темы госзадания FMRS-2025-0031 «Компьютерное моделирование химических и химико-технологических процессов: разработка и тестирование новых алгоритмов и программ».

Литература

1. Сабиров Д.Ш., Тухбатуллина А.А., Зими́на А.Д., Шепелевич И.С. Информатика химических реакций: информационная энтропия в качестве дескриптора изменений молекулярной сложности // Изв. АН. Сер. хим. – 2024. – Т. 73. – №8. – С. 2123–2143.
2. Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: Information storage and processing in the mineral world // Mineral. Mag. – 2013. – V. 77. – P. 275–326.
3. Банару Д.А., Аксенов С.М. Комбинаторная и алгоритмическая сложность кристаллических структур // Литосфера. – 2024. – Т. 24. – № 2. – С. 240–253.
4. Bertz S.H. Complexity of synthetic reactions. The use of complexity indices to evaluate reactions, transforms and disconnections // New J. Chem. – 2003. – V. 27. – P. 860–869.
5. Böttcher T. An additive definition of molecular complexity // J. Chem. Inf. Model. – 2016. – V. 56. – P. 462–470.

6. Sabirov D.Sh., Zimina A.D., Tukhbatullina A.A. Hess' law requires modified mathematical rules for information entropy of interdependent chemical reactions // *J. Math. Chem.* – 2024. – V. 62. – P. 819–835.
7. Sabirov D.Sh., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. Molecular size and molecular structure: Discriminating their changes upon chemical reactions in terms of information entropy // *J. Mol. Graph. Model.* – 2022. – V. 110. – Article number 108052.
8. Böttcher T. From molecules to life: Quantifying the complexity of chemical and biological systems in the universe // *J. Mol. Evol.* – 2017. – V. 86. – P. 1–10.
9. Sabirov D.Sh., Koledina K.F. Classification of isentropic molecules in terms of Shannon entropy // *Eur. Phys. J. Web Conf.* – 2020. – V. 244 – P. 01016.
10. Sabirov D.Sh., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. Digitalizing structure–symmetry relations at the formation of endofullerenes in terms of information entropy formalism // *Symmetry.* – 2022. – V. 14. – Article number 1800.
11. Sabirov D.Sh., Ōsawa E. Information entropy of fullerenes // *J. Chem. Inf. Model.* – 2015. – V. 55. – P. 1576–1574.
12. Tukhbatullina A.A., Turbin A.D., Sabirov D.Sh. Information and thermodynamic entropies of regioisomeric fullerene cycloadducts $C_{60}(CH_2)_n$ ($n = 1, 2$) and $C_{70}CH_2$ // *Eur. Phys. J. Web Conf.* – 2024. – V. 300. – Article number 01008.
13. Mann V., Venkatasubramanian V. Retrosynthesis prediction using grammar-based neural machine translation: An information-theoretic approach // *Computers & Chemical Engineering.* – 2021. – V. 155. – Article number 107533.
14. Сабиров Д.Ш. Цифровая химия – новое направление современной математической химии // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – 2021. – Т. 26. – № 1. – С. 27–30.
15. Bindi L., Nespolo M., Krivovichev S.V., Chapis G., Biagioni C. Producing highly complicated materials. Nature does it better // *Rep. Prog. Phys.* – 2020. – V. 83. – Article number. 106501.
16. Sabirov D.Sh., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. Information entropy of regular dendrimer aggregates and irregular intermediate structures // *Liquids.* – 2021. – V. 1. – P. 25–35.
17. Itagi Huilgol M., Shobha P., Balasubramanian K. Novel topological reverse indices and entropies of armchair versus zigzag polyhex carbon nanotubes with spectroscopic applications // *Comput. Theor. Chem.* – 2024. V. 1242. – Article number 114921.
18. Rahul M., Clement J. QSPR analysis of carbon allotropes by employing molecular descriptors and information entropies // *Ain Shams Engineering Journal.* – 2023. – V. 14. – Article number 102542.
19. Alsinai A., Xavier D.A., Baby A., Varghese E.S., Ahmed H. Graph entropy for adjacently and non-adjacently configured pentagonal structure of carbon nanocones // *Current Nanomaterials.* – 2025. – V. 10. – P. 354.
20. Augustine T., Roy S., Sahaya Vijay J., Maria Thomas J., Shanmugam P. Topological study on degree based molecular descriptors of fullerene cages // *Molecular Physics.* – 2023. – V. 121. – Article number e2179858.
21. Sabirov D.Sh., Ori O., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. Covalently bonded fullerene nano-aggregates $(C_{60})_n$: digitalizing their energy–topology–symmetry // *Symmetry.* – 2021. – V. 13. – Article number 1899.
22. Python Software Foundation. Python Language Reference, version 3.10.11. Available at <http://www.python.org/> (дата обращения: 20.12.2025).
23. Abadi M., Agarwal A., Barham P., Brevdo E., Chen Z., Citro C., Corrado G.S., Davis A., Dean J., Devin M., Ghemawat S., Goodfellow I., Harp A., Irving G., Isard M., Jia Y., Jozefowicz R., Kaiser L., Kudlur M.,

- Levenberg J., Mané D., Monga R., Moore S., Murray D., Olah C., Schuster M., Shlens J., Steiner B., Sutskever I., Talwar K., Tucker P., Vanhoucke V., Vasudevan V., Viégas F., Vinyals O., Warden P., Wattenberg M., Wicke M., Yu Y., Zheng X. TensorFlow: large-scale machine learning on heterogeneous distributed systems. – 2015. <https://arxiv.org/abs/1603.04467> (дата обращения: 20.12.2025).
24. Difference between BFS and DFS. URL: <https://www.geeksforgeeks.org/dsa/difference-between-bfs-and-dfs/> (дата обращения: 20.12.2025).
25. Pankratyev E.Yu., Tukhbatullina A.A., Sabirov D.Sh. Dipole polarizability, structure, and stability of [2+2]-linked fullerene nanostructures (C_{60})_n ($n \leq 7$) // Physica E. – 2017. – V. 86. – P. 237–242.

Information entropy of C_{60} fullerene oligomers: analytical expressions and calculating with a new algorithm

D. A. Rakhmanov*, I. S. Shepelevich, D. Sh. Sabirov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: rakhmanov.denis1@gmail.com

An efficient algorithm for calculating information entropy has been developed, implemented in the Python programming language using the TensorFlow library to accelerate the calculation of computationally complex functions. The proposed algorithm enables the calculation of information entropy for arbitrary molecular objects without the need to consider point symmetry groups, which was the basis for previous algorithms. The algorithm has been successfully tested on complex molecules—oligomers of C_{60} fullerene with covalent bonds between the fullerene frameworks.

Keywords: information entropy; C_{60} fullerene oligomers; molecular graph; Breadth-First Search; TensorFlow; Python

Содержание

Абдрахманов А. М., Якшембетова Л. Р., Тарасов А. В., Шарипов Г. Л. О влиянии дейтерирования растворителя на выход радиoluminesценции ионов Ln(III) в водных растворах LnCl ₃	3
Ахмадиев Н. С. Оценка реакции тиометилирования СН-кислот с использованием индикаторов «зеленой химии»	15
Газеева Д. Р., Галимов Д. И. Фуллерены C ₆₀ , C ₇₀ и их производные как ингибиторы окисления	21
Галимова Э. М., Мещерякова Е. С., Ахметова В. Р. Необычный синтез катион-анионного комплекса кобальта на основе 1-[N,N-(диметиламино) метил]нафтола-2 и CoCl ₂ ·6H ₂ O	37
Гареев Б. М., Панфилов И. О., Муслимов З. С., Шарипов Г. Л. Однопузырьковая сонолюминесценция алканов в воде	42
Губайдуллин Р. Р., Парфенова Л. В. Синтез 1,2,3-триазиольных гликоконъюгатов карвона через клик-химию	51
Гусаков В. Н. Экспресс-тест обнаружения хлорорганических соединений в нефтесодержащей жидкости	58
Леонтьев Д. В., Пармонов Е. А., Трапезникова О. А., Ахметова В. Р. Масс-спектральные методы и высокоэффективная жидкостная хроматография в изучении реакции индола с формальдегидом, сероуглеродом и анилином	65
Назаров А. Р., Ишкильдина А. Х., Травкина О. С. Синтез наноразмерных цеолитов Y: современные подходы и перспективы применения	71
Рахманов Д. А., Шепелевич И. С., Сабиров Д. Ш. Информационная энтропия олигомеров фуллерена (C ₆₀) _n : аналитические выражения и вычисление с использованием нового алгоритма.....	84

Научное издание

Научные труды
Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Том 3, № 2

Ответственный редактор: Д. Ш. Сабиров
Ответственный за выпуск: И. С. Шепелевич

ООО «Издательство «Социально-гуманитарное знание»
191024, Санкт-Петербург, проспект Бакунина, д. 7, литер А

Подписано в печать 20.12.2025 г. Формат 60x84/8. Усл.печ.л. 10,93.
Печать цифровая. Бумага мелованная глянцевая. Шрифт PT Sans.
Тираж 50 экз. Заказ № 172.

Отпечатано с готовых файлов в типографии ООО «Информреклама»
450037, Уфа, улица Комсомольская, 96/1.